



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

MARIANA BORGES PORTO

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS LIGAS METÁLICAS DE Fe-W,
Ni-W E Co-W**

**OPTIMIZATION OF PROCESS ELECTROPLATING AND
PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF METAL ALLOYS OF Fe-
W, Ni-W AND Co-W.**

Campinas

2016

MARIANA BORGES PORTO

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS LIGAS METÁLICAS DE Fe-W,
Ni-W E Co-W**

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química como
parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Mestra em
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA
MARIANA BORGES PORTO E
ORIENTADA PELO PROF. DR.
AMBRÓSIO FLORÊNCIO DE
ALMEIDA NETO

Campinas

2016

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): Não se aplica.

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

P838o Porto, Mariana Borges, 1991-
Otimização do processo de eletrodeposição e caracterização físico-química das ligas metálicas de fe-w, ni-w e co-w / Mariana Borges Porto. – Campinas, SP : [s.n.], 2016.

Orientador: Ambrósio Florêncio de Almeida Neto.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Eletrodeposição. 2. Ligas metálicas. 3. Materiais resistentes a corrosão. 4. Corrosão - Controle. 5. Tungstênio - Corrosão. I. Almeida Neto, Ambrósio Florêncio de, 1979-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Optimization of process electroplating and physicochemical characterization of metallic alloy of fe-w, ni-w and co-w

Palavras-chave em inglês:

Electrodeposition

Alloys

Corrosion resistant materials

Corrosion - Control

Tungsten - Corrosion

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Ambrósio Florêncio de Almeida Neto [Orientador]

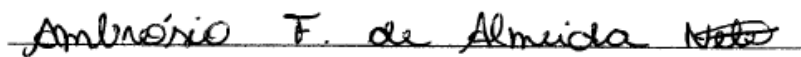
Elizabeth Fátima de Sousa

Edson Tomaz

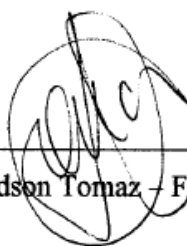
Data de defesa: 22-07-2016

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

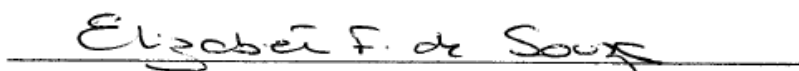
Dissertação de Mestrado defendida por Mariana Borges Porto e aprovada em 22 de julho de 2016
pela banca examinadora constituída pelos(as) doutores(as):



Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto - Orientador



Prof. Dr. Edson Tomaz - FEQ/UNICAMP



Profa. Dra. Elizabeth Fátima de Souza – PUC-Campinas

Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no Processo de vida acadêmica do aluno.

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Mariana Borges Porto em 22 de julho de 2016.

Ambrosio F. de Almeida NTD
Orientador

**“.... Ser feliz é deixar de ser vítima dos problemas
e se tornar autor da própria história...”
(Uma homenagem a minha querida Mãe Fátima)**

AGRADECIMENTOS

À Deus, por nunca me abandonar, por todas as graças alcançadas, pela fé inabalável, pela coragem e determinação que me proporcionaram mais uma etapa vencida em minha vida.

Ao Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto, por toda paciência, generosidade e disponibilidade. Pela orientação crítica, inteligente e criativa que facilitou o desenvolvimento deste trabalho.

À minha família, Fátima, Wilton, Rodrigo, Juliana e Mariah, pelo total apoio.

Ao meu namorado Caio pelo incentivo e compreensão.

Aos colegas do LabPEA, pelo companheirismo e apoio durante a pesquisa.

Ao aluno de iniciação científica Fernando Leite Moreira pela colaboração durante os experimentos.

Aos colegas de curso, Andre, Camila, Letícia, Thatianne, Marina, Olivia, Igor, João Batista pela amizade e companheirismo durante toda a jornada da pós-graduação.

À todos os funcionários da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

Aos órgãos FAEPEX e FAPESP pelo apoio financeiro.

“O sucesso não é a chave para a felicidade; a felicidade é a chave para o sucesso. Se você ama o que faz, você será bem-sucedido”.

(Albert Schweitzer)

RESUMO

O processo de corrosão está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que em alguns casos a durabilidade e o desempenho dos mesmos ficam comprometidos. Uma forma de minimizar os efeitos da corrosão em materiais metálicos é revesti-los com outros materiais. A eletrodeposição é um método muito utilizado na obtenção de revestimentos metálicos resistentes à corrosão. Esse método também pode ser utilizado como técnica de tratamento de efluentes contaminados com metais tóxicos. A eletrodeposição promove a reação de redução de íons, presentes em soluções, em sua espécie metálica, a qual se deposita em um eletrodo, recuperando os metais, e em muitos casos possibilitando a reutilização da água. Este trabalho visa à obtenção de ligas metálicas de tungstênio e apresenta um apelo ambiental referente à recuperação de metais tóxicos de efluentes, que podem ser utilizados como metais indutores na formação das ligas de tungstênio. Os depósitos binários estudados foram Fe-W, Ni-W e Co-W, sendo estes considerados como uma codeposição do tipo induzida, pois a eletrodeposição do tungstênio a partir dos seus sais dissolvidos em solução aquosa não é possível. A otimização do processo de eletrodeposição das ligas de tungstênio com o ferro, o cobalto e o níquel, foi desenvolvida por meio de um estudo sobre a influência dos parâmetros de operação (concentração do sal fonte do metal, temperatura do banho e densidade de corrente) na eficiência de deposição e na resistência à corrosão. Para o estudo do processo de eletrodeposição foi realizado um planejamento fatorial 2^3 para cada liga metálica. As ligas binárias Fe-W, Ni-W e Co-W foram eletrodepositadas sobre um substrato de cobre com área superficial de oito cm² e caracterizadas quanto a morfologia e composição química. As ligas obtidas que apresentaram boa aderência foram analisadas por meio das curvas de polarização e diagramas de impedância eletroquímica como forma de avaliar os revestimentos em relação à resistência à corrosão.

Palavras-chave: Eletrodeposição, ligas metálicas, resistência à corrosão.

ABSTRACT

The corrosion process is constantly changing the metal material in a way that its durability and performance are compromised. One way to minimize the effects of corrosion in metallic materials is coating them with other materials. Electroplating is a widely used method to obtain metal coatings that are resistant to corrosion. This method can also be used as a treatment technique for the wastewater which is contaminated with toxic metals. The electrodeposition ions promote the reduction reaction, present in solution, in its metallic state, which is deposited on an electrode, therefore recovering metals, and in many cases allowing the reuse of water. This study aims at developing and obtaining alloys of tungsten and presents an environmental call related to the recovery of toxic metals from effluent that can be used to induce the formation of metal tungsten alloys. The binary deposits studied were Fe-W, Ni-Co-W and W, being these considered as a codeposition of induced type because tungsten electrodeposition from salts dissolved in the aqueous solution is not possible. The optimization of the electrodeposition process of the tungsten alloys with iron, cobalt and nickel, has been developed through a study on the influence of the operating parameters (concentration of the source of the metal salt, bath temperature and current density) the deposition efficiency and corrosion resistance. For the study of the electrodeposition process a 2^3 factorial planning was conducted for each metallic alloy. The binary Fe-W, Ni-Co-W and W were electrodeposited on a copper substrate with a surface area of eight cm² and characterized according to its morphology and chemical composition. The alloys obtained with good grip were analyzed using linear potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance diagrams for to evaluate the coatings for resistance to corrosion.

Keywords : Electroplating , metal alloys , corrosion resistance.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Modelo proposto de dupla camada elétrica (Fonte: adaptado de Bard e Faulkner, 2001).....	21
Figura 2. Representação de uma curva de polarização.....	22
Figura 3. Curva de polarização (Adaptado de Domingues, 2010).	24
Figura 4. Semicírculo de impedância eletroquímica (Fonte: adaptado de Altube <i>et al</i> , 2003).26	
Figura 5. Diagrama de Pourbaix do sistema Fe/H ₂ O à 25 °C (Fonte: Pourbaix, 1974).....	33
Figura 6. Diagrama de Pourbaix do sistema Ni/H ₂ O à 25 °C (Fonte: Pourbaix, 1974).....	34
Figura 7. Diagrama de Pourbaix do sistema Co/H ₂ O (Fonte: Pourbaix, 1974).....	35
Figura 8. Substratos de cobre antes e depois dos tratamentos mecânico e químico.	40
Figura 9. Representação esquemática da célula eletrolítica.	42
Figura 10. Esquema da célula de três eletrodos.....	47
Figura 11. Espécies de ferro para as concentrações de (A) 0,01 mol/L e (B) 0,1 mol/L.	48
Figura 12. Espécies de Ni nas concentrações de (A) 0,1 mol/L e (B) 0,3 mol/L.	49
Figura 13. Espécies de cobalto nas concentrações de (A) 0,1 mol/L e (B) 0,3 mol/L.	49
Figura 14. Espécies de tungstênio nos banhos de (A) Fe-W, (B) Ni-W e (C) Co-W.....	50
Figura 15. Efeitos das variáveis sobre a eficiência de deposição de Fe-W.....	52
Figura 16. Gráfico da relação entre as eficiências obtidas e as previstas da liga de Fe-W.	53
Figura 17. Superfície de resposta para eficiência de deposição de Fe-W em função da concentração de FeSO ₄ e temperatura (°C).....	54
Figura 18. Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial para a liga de Ni-W.....	55
Figura 19. Gráfico da relação entre as eficiências obtidas e as previstas da liga de Ni-W.	56
Figura 20. Superfície de resposta para eficiência de deposição de Ni-W em função da concentração de NiSO ₄ e da temperatura em pH 6.....	57
Figura 21. Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial para liga de Co-W.....	58
Figura 22. Gráfico da relação entre os rendimentos de deposição obtidos e os previstos para a liga Co-W.	59
Figura 23. Superfície de resposta para eficiência de deposição de Co-W em função da densidade de corrente e da temperatura em pH 6.....	60
Figura 24. Espectros de difração de Raios X das ligas metálicas.....	62
Figura 26. Ruídos das análises de FTIR para as ligas metálicas.	63
Figura 27. Micrografia dos depósitos de Fe-W.	64
Figura 28. Micrografias dos revestimentos de Ni-W.	65

Figura 29. Micrografias das ligas de Co-W.....	65
Figura 30. Remoção de Ni de um efluente real.	66
Figura 31. Gráfico comparativo entre as eficiências de deposição das ligas.	67
Figura 32. Curvas de polarização para os revestimentos de Fe-W.....	68
Figura 33. Superfícies de resposta para a densidade de corrente de corrosão e resistência à polarização da liga de Fe-W.	69
Figura 34. Curva de polarização para os revestimentos Ni-W.	70
Figura 35. Efeitos principais sobre a densidade de corrente de corrosão e a resistência á polarização de Ni-W.	71
Figura 36. Gráficos das relações entre os valores obtidos e os preditos para a liga Ni-W pelos modelos lineares.	72
As superfícies de respostas da Figura 37 comprovam que os menores valores de I_{corr} são obtidos com temperatura a 25 °C e 10 mA/cm ² . Observa-se também que nessas condições são obtidos os maiores valores de R_p e consequentemente as ligas com menores velocidades de corrosão.	72
Figura 38. Superfícies de respostas para I_{corr} e R_p da liga de Ni-W em função da temperatura e da densidade de corrente elétrica de deposição.	72
Figura 39. Curvas de polarização para os revestimentos Co-W.....	73
Figura 40. Efeitos principais sobre a densidade de corrente de corrosão para a liga de Co-W.	74
Figura 41. Relação entre os valores de I_{corr} experimentais e os previstos para a liga Co-W..	75
Figura 42. Superfícies de resposta para I_{corr} da liga de Co-W.	75
Figura 43. Principais influências sobre a resistência à polarização da liga de Co-W.	76
Figura 44. Superfície de resposta para resistência à polarização da liga de Co-W em função da temperatura e da densidade de corrente.....	77
Figura 45. Curva de polarização para o revestimento Ni-W obtido de um efluente real.	77
Figura 46. Diagrama de Nyquist, obtido em NaCl 0,1 (mol/L) para a liga Fe-W, correspondente ao experimento 3.	79
Figura 47. Diagrama de Nyquist, obtido em NaCl 0,1 (mol/L) para a liga Ni-W, correspondente ao experimento 2.	80
Figura 48. Diagrama de Nyquist, obtido em NaCl 0,1 (mol/L) para a liga Co-W, correspondente ao experimento 8.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores das variáveis do planejamento experimental 2^3 para liga de Fe-W.....	44
Tabela 2. Valores das variáveis do planejamento experimental 2^3 das ligas de Co-W e Ni-W.....	44
Tabela 3. Planejamento experimental 2^3 fatorial da liga de Fe-W	51
Tabela 4. Resultados da ANOVA para eficiência de deposição da liga de Fe-W.....	53
Tabela 5. Matriz de planejamento experimental 2^3 da liga de Ni-W	54
Tabela 6. Resultados da ANOVA para eficiência de deposição da liga de Ni-W.....	56
Tabela 7. Planejamento experimental 2^3 fatorial da liga Co-W	57
Tabela 8. Resultados da ANOVA para eficiência de deposição da liga Co-W.....	59
Tabela 9. Análise química da liga metálica de Fe-W	60
Tabela 10. Composição química da liga de Ni-W em diferentes regiões das amostras	61
Tabela 11. Porcentagens dos metais nas amostras da liga de Co-W	61
Tabela 12. Planejamento experimental 2^3 fatorial da liga Fe-W.....	68
Tabela 13. Matriz do planejamento experimental 2^3 fatorial da liga Ni-W.	70
Tabela 14. Planejamento experimental 2^3 fatorial da liga Co-W.	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ecorr	Potencial de corrosão
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
Fe-W	Liga metálica de ferro e tungstênio
Ni-W	Liga metálica de níquel e tungstênio
Co-W	Liga metálica de cobalto e tungstênio
PIH	Plano interno de Helmholtz
PEH	Plano externo de Helmholtz
DRX	Difração de Raios X
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDX	Energia Dispersiva de Raios X
RHD	Produção eletrolítica de hidrogênio)
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
I	Densidade de corrente elétrica
C	Concentração de sais do metal indutor
R^2	Coefficiente de regressão
i (t)	Corrente em um tempo t
F	Constante de Faraday, igual a 96.485,33 Coulomb/mol
R	Constante dos gases ideais, igual a 8,3143 J/mol·K,
T	Temperatura em Kelvin,
m	Massa do revestimento em gramas (g)
t	Tempo de deposição em segundos (s)
i	Corrente total em <i>Ampère</i> (A)
w_j	Fração mássica de metal na liga dada por EDX
n_j	Número de elétrons transferido por cada átomo de metal
M_j	Massa atômica do metal em g/mol
n	Número de elétrons trocados pela redução-oxidação

LISTA DE SÍMBOLOS

E	Potencial elétrico (V)
E_0	Potencial padrão (V)
\tilde{E}	Potencial alternado (V)
E_{metal1}	Potencial de corrosão do metal 1 (V)
E_{metal2}	Potencial de corrosão do metal 2 (V)
E_{par}	Potencial de corrosão do par (V)
b_a, b_c	Parâmetros ou inclinação das retas de Tafel, anódica e catódica
I	Corrente em ampere (A)
I_{corr}	Densidade de corrente de corrosão (A)
\tilde{I}	Corrente alternada (A)
pH	Potencial do hidrogênio
R	Resistência elétrica (Ω)
R_p	Resistência de polarização (ohm.cm^2)
Z	Impedância elétrica (ohm.cm^2)
$ Z $	Módulo da impedância (ohm.cm^2)
Z_{IMAG}	Componente imaginário da impedância (ohm.cm^2)
Z_{REAL}	Componente real da impedância (ohm.cm^2)
Z_R	Impedância de um resistor é Z_R (ohm.cm^2)
Ω	Velocidade angular (rad/s)
β	Coefficiente de transferência de carga
η	Sobre potencial em relação ao potencial de corrosão
j	Número complexo
ω	Frequência
$a_{\text{oxidação}}$	Atividades (ou concentrações) das espécies oxidadas
$a_{\text{redução}}$	Atividades (ou concentrações) das espécies reduzidas
ε	Eficiência de deposição
η_a	Sobretensão anódica
η_c	Sobretensão catódica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO À PESQUISA.....	17
1.1 Objetivos.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. Corrosão	19
2.1.1. Corrosão Eletroquímica.....	20
2.1.2. Passivação.....	22
2.1.3. Resistência à Polarização.....	23
2.1.4. Impedância Eletroquímica.....	25
2.2. Ligas de Tungstênio	27
2.3. Eletrodeposição	29
2.3.1. Classificações da Eletrodeposição.....	30
2.3.2. Composição do Banho.....	31
2.3.3. Efeito do pH	32
2.3.4. Efeitos da Temperatura.....	35
2.3.5. Efeitos da Densidade de Corrente	36
2.4. Codeposição Induzida do Tungstênio.....	36
2.5. Recuperação de Metais em Solução	38
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	40
3.1. Preparação dos Substratos de Cobre.....	40
3.2. Especiação Metálica	40
3.3. Ensaios de Eletrodeposição	41
3.3.1. Eficiência de Deposição	42
3.4. Planejamento Experimental.....	43
3.4.1. Planejamento Fatorial 2 ³	44
3.5. Caracterização	45
3.5.1. Difração de Raios X (DRX)	45
3.5.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	45
3.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS).....	46
3.6. Ensaios de Corrosão	47
3.6.1 Polarização Potenciodinâmica.....	47
3.6.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	47

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1. Especiação Metálica dos Banhos Eletrolíticos	48
4.2. Análise da Eficiência de Deposição de Fe-W	51
4.3. Análise da Eficiência de Deposição de Ni-W	54
4.4. Análise da Eficiência de Deposição de Co-W	57
4.5. Caracterização das Ligas de Tungstênio	60
4.5.1 Análise da homogeneidade das ligas	60
4.5.2. Cristalinidade das Ligas Metálicas	62
4.5.3. Pureza dos Revestimentos	63
4.5.4. Morfologia	64
4.6. Remoção de Ni de um Efluente Real.....	66
4.7. Comparação entre as Ligas Fe-W, Ni-W e Co-W	67
4.8. Densidades de Corrente de Corrosão e Resistência à Polarização da Liga de Fe-W	68
4.9. Densidades de Corrente de Corrosão e Resistência à Polarização da Liga de Ni-W	69
4.10. Densidades de Corrente de Corrosão e Resistência à Polarização da Liga de Co-W .	72
4.11. Análise da resistência a corrosão da liga Ni-W obtida de um efluente real.	77
4.12. Análises de impedância	78
5. CONCLUSÃO.....	81
6. PRODUÇÃO CIENTÍFICA	82
6.1 Artigo submetido em periódico internacional	82
6.2 Trabalhos apresentados e publicados em congresso nacional	82
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

1. INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO À PESQUISA

A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, este fenômeno aparece frequentemente e nas mais variadas atividades, como por exemplo, na indústria química, petroquímica, naval, de construção civil e entre outras. O processo de corrosão pode produzir alterações prejudiciais e indesejáveis nos elementos estruturais como a deterioração do material (GENTIL, 2007).

Com o avanço tecnológico e o aumento da demanda de produção, os custos da corrosão evidentemente se elevam, tornando-se um fator de grande importância a ser considerado. Segundo Rudzki (1992) a corrosão representa um prejuízo anual de 150 a 375 bilhões de dólares. Por esse motivo o desenvolvimento de materiais avançados que visem mitigar ou amenizar o efeito da corrosão é uma necessidade (KORTZ e TREICHEL, 2005). As ligas metálicas são utilizadas como revestimento de materiais com o intuito de protegê-los dos meios corrosivos. A eletrodeposição é uma das técnicas mais utilizadas para obtenção de revestimentos metálicos, pois permite o controle dos parâmetros importantes dos depósitos, como: composição química, composição de fases e espessura de camada (PARDO *et al.*, 2006).

Os novos revestimentos metálicos são também uma alternativa de substituir os revestimentos obtidos a partir de banhos contendo íons de cromo, conhecidos por serem prejudiciais ao meio ambiente, agentes mutagênicos e carcinogênicos (FERREIRA, 2002). As descobertas de camadas metálicas com boa resistência à corrosão, que gerem rejeitos industriais ecologicamente mais aceitáveis são importantes para substituir o cromo, como revestimento metálico (BROOMAN, 2004).

Outro benefício do processo de eletrodeposição é a utilização desse método para o tratamento de efluentes. A contaminação das águas por metais tóxicos, provenientes da galvanoplastia, processamento de minérios, eletrônica, entre outros processos industriais, gera sérios danos ambientais, mesmo estes íons estando em baixíssimas concentrações, sendo concentrações acima de 0,5 mg/L letais para vários organismos marinhos e teores acima de 20 mg/L capazes de causar graves doenças ao homem (CETESB, 2009).

Atualmente para o tratamento de efluentes que contêm metais tóxicos são utilizadas algumas práticas convencionais como a precipitação química, porém tal método necessita de grande quantidade de reagentes químicos, que ao final do processo gera lamas residuais que

devem ser destinadas para aterros especiais, transferindo desta forma o problema da fase líquida para a fase sólida. Já a eletrodeposição recupera metais em seu estado elementar.

O ferro, o níquel e o cobalto estão presentes em grande parte dos efluentes industriais nas suas formas iônicas, que podem ser reduzidas para a forma metálica, utilizando tecnologia eletroquímica. Tais metais formam ligas metálicas bastante resistentes à corrosão, quando codepositadas com o tungstênio. Portanto o reuso destes metais tem cada vez mais importância à medida que não apenas o tratamento dos efluentes industriais é necessário, mas o aproveitamento dos subprodutos, por acarretar benefícios econômicos. Dessa forma, estudos relativos às técnicas de remoção dos metais, assim como ensaios de eletrodeposição das ligas metálicas, são necessários para a viabilização do procedimento de reaproveitamento, bem como a obtenção de novos materiais resistentes à corrosão e menos prejudiciais ao meio ambiente do que as ligas usadas atualmente.

1.1 Objetivos

Esse trabalho de pesquisa tem como objetivo a otimização do processo de eletrodeposição das ligas de tungstênio contendo ferro, cobalto e níquel, por meio da variação dos parâmetros de operação (concentração do sal fonte do metal, temperatura do banho e densidade de corrente) sobre a eficiência de deposição e a resistência à corrosão, considerando as características físico-químicas das camadas obtidas.

O desenvolvimento da pesquisa envolve a execução das seguintes etapas:

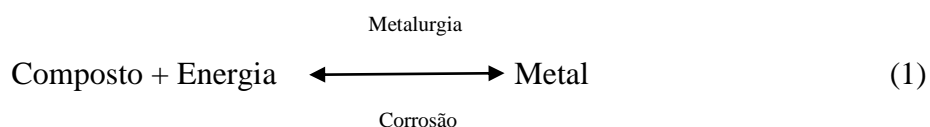
- 1) ensaios de eletrodeposição das ligas de Fe-W, Ni-W e Co-W. Os ensaios de eletrodeposição serão desenvolvidos a partir de planejamento experimental em sistema de banho eletrolítico;
- 2) caracterização das amostras de substrato contendo as ligas de Fe-W, Ni-W e Co-W, por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Análise Química por Energia Dispersiva de Raios X (EDX);
- 3) aplicação das ligas obtidas em NaCl 0,1 mol/L, para validação e determinação de parâmetros ótimos de eletrodeposição.
- 4) uso de efluentes contaminados com níquel, provenientes do processo de galvanoplastia de bijuterias como fonte desse metal para eletrodeposição de ligas de Ni-W.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Corrosão

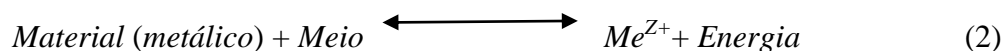
Na literatura é possível encontrar algumas definições como: “a corrosão é a destruição e a inutilização para o uso do material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra” (JONES e GREENE, 1967; PANOSSIAN e SANTOS, 2006). Outra definição encontrada é “O processo de corrosão causa deterioração do material, produzindo alterações prejudiciais e indesejáveis nos elementos estruturais” (AZEVEDO *et al.*, 2015). Estas definições não são verdades absolutas no que diz respeito ao termo inutilização do material por sofrer corrosão. Ao contrário das definições apresentadas, a corrosão no alumínio, e assim como em outros materiais, é benéfica na sua proteção. O produto de corrosão do alumínio, óxido de alumínio, forma uma barreira de proteção não deixando o metal em contato com o meio e assim proporcionando-lhe maior durabilidade na sua utilização. Outros casos benéficos de corrosão estão associados à fosfatização de superfícies metálicas para permitir melhor aderência de tintas, proteção catódica com anodos de sacrifício ou galvânicos para proteção de aço-carbono usado em instalações submersas ou enterradas e aspecto decorativo de monumentos e esculturas de bronze. Devido a essas exceções torna-se necessária uma definição generalizada para o termo corrosão: “a corrosão é a transformação de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra” (JONES e GREENE, 1967; PANOSSIAN e SANTOS, 2006). Esta é uma definição mais generalizada, porém menos contraditória.

O processo de corrosão não se limita apenas aos materiais metálicos, há classificação de corrosão em materiais como concreto, borracha, madeira, polímeros e corrosão induzida por microrganismos. O trabalho apresentado irá abordar o processo corrosivo somente a materiais metálicos. A obtenção de um metal é realizada através de certa quantidade de energia, cedida por intermédio dos processos metalúrgicos, como mostra a Equação 1:



Os metais nas suas formas refinadas se encontram em um nível energético superior ao do composto que lhes deu origem, exceto os metais nobres que são encontrados na natureza na forma metálica. A corrosão é um processo inverso ao siderúrgico, que ocorre com a transformação dos metais por meio da espontaneidade das reações. A energia liberada nessa

transformação é perdida para o ambiente. Sendo assim a corrosão nos materiais metálicos pode ser representada pela Equação 2.



Os produtos da corrosão podem favorecer, ou não, a proteção do material metálico diminuindo a velocidade reacional do processo corrosivo. Levando em consideração que a natureza da transformação do material metálico seja de deterioração, para manter os metais protegidos contra a corrosão há necessidade de uma parcela adicional de energia, a qual pode ser aplicada das seguintes formas: revestimentos protetores, inibidores de corrosão, proteção catódica ou proteção anódica. Uma quantidade significativa de energia é consumida na produção adicional dos metais destinados à reposição dos materiais e equipamentos deteriorados pela corrosão. Diante dessa situação e considerando a dificuldade atual para obtenção de energia é de grande importância à prevenção e o combate à corrosão como forma de poupar energia. Dependendo das condições de emprego do metal algumas formas de mitigar o efeito da corrosão podem ser adotadas: modificação do metal, modificação do meio corrosivo e revestimento metálico para proteção do substrato (GENTIL, 2007).

2.1.1. Corrosão Eletroquímica

Na literatura é possível encontrar duas classificações para corrosão: corrosão química e corrosão eletroquímica, baseando-se no fato de que a corrosão metálica é um processo de oxidação do metal, perdendo elétrons para outras espécies presentes no meio. Quando esta transferência de elétrons do metal para a espécie oxidante é de forma direta, ou seja, sem condução elétrica, trata-se de uma corrosão química. Isto porque as espécies redutoras e oxidantes estão no mesmo ambiente. A explicação encontrada para corrosão eletroquímica define que quando existe uma distância, seja na ordem de angstroms ou de metros, entre as espécies do processo redox, há uma condução elétrica caracterizando uma corrosão eletroquímica. Neste caso, a região onde ocorre o processo de oxidação chama-se de ânodo e a região onde ocorre o processo de redução chama-se de cátodo. Nos casos de corrosão, o do tipo eletroquímico é o mais acentuado (GENTIL, 2007). A maioria dos processos de corrosão dos metais é o resultado de reações eletroquímicas que ocorrem na superfície do metal. Para que as reações eletroquímicas ocorram, são necessários:

- 1) ânodo, nessa região ocorre o processo anódico, também conhecido como processo de oxidação. Um átomo metálico é oxidado passando para a solução sob a forma de íon positivo deixando elétrons na superfície metálica;

- 2) cátodo: região onde ocorre a reação catódica que consome os elétrons liberados na reação anódica, pela redução de espécies presentes no meio agressivo.
- 3) eletrólito, solução de imersão responsável pelo transporte de espécies iônicas para o metal.
- 4) circuito eletrônico, conduz elétrons produzidos na reação anódica.

Todas as reações eletroquímicas resultam das correntes elétricas que dependem da diferença de potencial entre duas fases (metal e fase aquosa). Estas reações ocorrem na interface, chamada dupla camada elétrica, como na Figura 1 (BARD e FAULKNER, 2001).

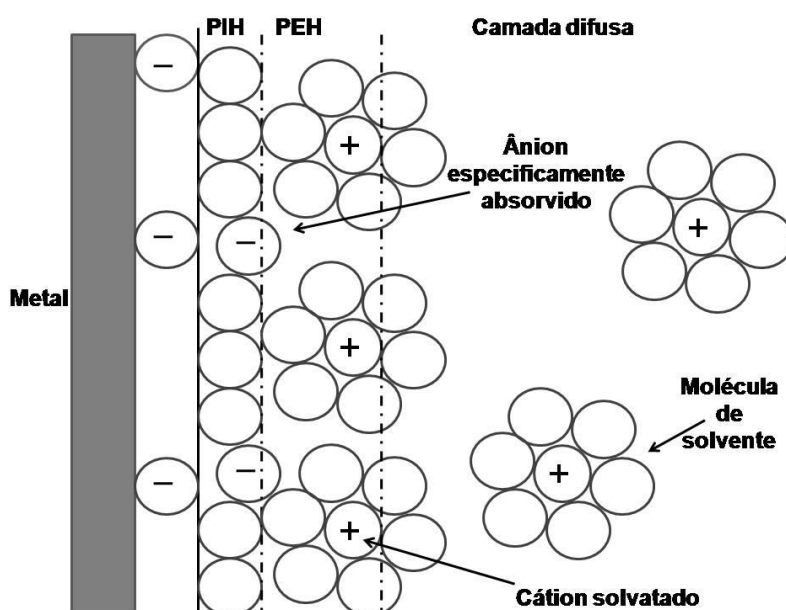


Figura 1. Modelo proposto de dupla camada elétrica (Fonte: adaptado de Bard e Faulkner, 2001).

A dupla camada é composta por:

1. Plano interno de Helmholtz (PIH): Constituído de moléculas de solvente e ânions especificamente adsorvidos.
2. Plano externo de Helmholtz (PEH): Constituído de cátions solvatados (íons rodeados por moléculas de água).
3. Região difusa: região entre o plano interno de Helmholtz e a solução cuja espessura depende da concentração iônica total na solução.

Na fase aquosa, podem ser encontradas espécies como íons positivos (cátions), íons negativos (ânions) e moléculas neutras (água e componentes não dissociados) e a composição do eletrólito influencia o processo de corrosão. Os eletrólitos precisam ter condutividade suficiente para a passagem de corrente de corrosão do ânodo para o cátodo, como resultado

tem-se o transporte de íons. Os eletrólitos mais usuais possuem espécies iônicas como, H^+ , Na^+ e Cl^- em água ou um solvente não-aquoso (BARD e FAULKNER, 2001).

Para a avaliação, controle e investigação da corrosão de metais algumas técnicas eletroquímicas podem ser empregadas com diferentes tipos de ataque corrosivo, além de obter informações sobre a velocidade de corrosão controlada pela transferência de carga (polarização por ativação) (CALDERÓN *et al.*, 2008). Existem vários métodos experimentais de ensaios eletroquímicos, a extrapolação das retas de Tafel e a medida da resistência de polarização, impedância, são algumas das alternativas (WOLYNEC, 2003).

2.1.2. Passivação

O fenômeno de passivação metálica pode ser definido com a formação de uma camada superficial protetora que é resultado da oxidação do metal e que se refere à perda de reatividade química de certos metais e ligas sob condições ambientais particulares. Nesta situação os materiais e ligas tornam-se essencialmente inertes e atuam como metais nobres como ouro e platina. Devido a esse fenômeno, os filmes de óxidos metálicos (com espessura na ordem de nanômetros) aderentes e isolantes, constituem uma barreira física entre o metal e o ambiente, diminuindo ou até evitando as reações eletroquímicas (SMITH, 1990).

A formação da película de passivação ocorre quando íons metálicos gerados na reação anódica reagem com o meio formando produtos de corrosão que se aderem às superfícies metálicas em forma de película com espessura na ordem de angstroms e normalmente são óxidos que proporcionam a diminuição da velocidade de corrosão. As curvas de polarização, como da Figura 2, permitem pela observação da magnitude dos valores numéricos medidos e pelas formas exibidas que se façam análises preliminares confiáveis sobre o tipo de processo corrosivo em andamento.

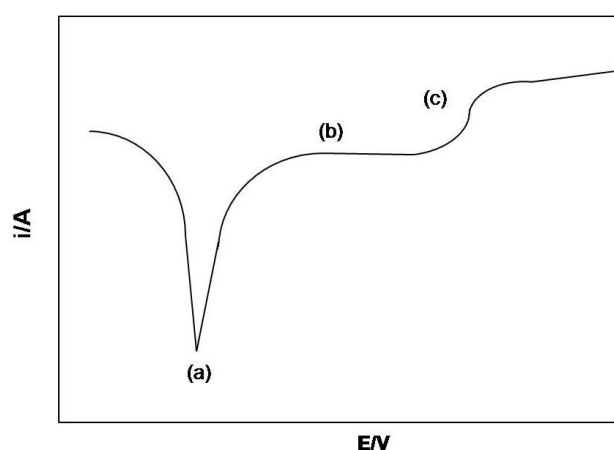


Figura 2. Representação de uma curva de polarização.

O comportamento ativo-passivo de um metal é dividido em três regiões: ativo, passivo e transpassivo. No ponto (a) marcado na curva da Figura 2 é obtido o potencial de corrosão do metal ou liga metálica. Neste ponto, o potencial é o mais positivo, o metal segue o comportamento típico de Tafel e a velocidade de corrosão aumenta exponencialmente. No ponto (b) da curva é possível observar a formação do filme de passivação, chamada de região passiva, a velocidade de dissolução anódica diminui para um valor muito pequeno e permanece essencialmente independente do potencial numa faixa considerável de potenciais. Já no ponto (c) da curva é a região de transpassivação onde ocorre a dissolução do metal ou liga metálica. Novamente com o aumento do potencial nessa região (GENTIL, 2007).

2.1.3. Resistência à Polarização

O método de polarização linear, inicialmente assim chamado, foi popularizado por Stern e Geary (1957) e recebe ultimamente o nome de método da resistência à polarização, por apresentar unidades de uma resistividade ($\Omega.m$).

Esse método foi desenvolvido a partir de duas observações experimentais. Na primeira, para certa corrente imposta, o grau de polarização é maior para a menor velocidade de corrosão e a segunda retrata a existência aparente de uma linearidade na origem da curva de polarização para sobretensões de alguns milivolts.

A polarização pode ser classificada como: polarização por concentração, polarização por ativação, e polarização devido à resistência ôhmica.

A resistência à polarização pode ser medida experimentalmente por um galvanostato ou um potenciostato. Os equipamentos disponíveis funcionam basicamente com um circuito semelhante. O método galvanostático é experimentalmente mais simples e comercialmente mais usado devido à existência de dispositivos de monitoramento da resistência à polarização. O método potenciostático ou potenciodinâmico é mais favorável para uso em laboratório, pois os procedimentos de ensaios podem ser bem controlados.

A cinética de uma reação eletroquímica é essencial para determinar a taxa da corrosão de um metal. No gráfico da Figura 3 têm-se a curva anódica e a curva catódica, quando dois metais de potenciais eletroquímicos diferentes são postos em contato e estas se interceptam em um potencial chamado de potencial de corrosão (E_{corr}), neste valor a velocidade das reações catódicas é igual ao das reações anódicas representando um equilíbrio cinético em que a corrente mensurável é zero.

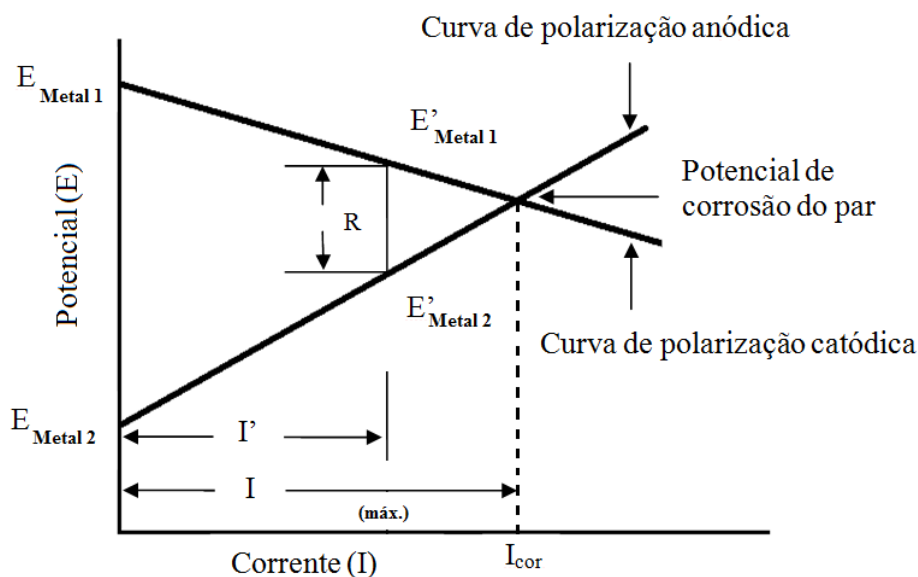


Figura 3. Curva de polarização (Adaptado de Domingues, 2010).

A Figura 3 relaciona o potencial (E) e a corrente (I) com a variação do E_{metal1} e E_{metal2} . A partir do contato entre os dois metais, o potencial do metal 2 tende a aumentar e o potencial do metal 1 tende a diminuir, até que ambos atinjam um valor comum, potencial de corrosão do par (E_{par}). Com isso é possível afirmar que o metal 2 está sofrendo polarização anódica e o metal 1 polarização catódica. A diferença entre o metal 1 e o metal 2 em cada ponto da curva é igual à corrente I que flui no circuito, multiplicada pela resistência (R), resistência total do circuito de corrosão, isto é, a soma das resistências dos condutores metálicos, eletrolíticos e da resistência de películas (óxidos ou produtos de corrosão) na superfície do metal. As curvas de polarização são obtidas quando se impõe a um metal um potencial diferente do potencial de corrosão. A observação do comportamento do metal frente à mudança no potencial é, então, avaliada. Verifica-se que ao circular a corrente, os potenciais de eletrodo não se mantêm iguais aos seus valores originais, mas variam em função da corrente circulante. Esse fenômeno é a polarização (GENTIL, 2007).

As curvas de polarização experimentais mostram a relação entre o potencial aplicado ao eletrodo e a corrente medida no potenciostato. Estas podem ser utilizadas para determinar as inclinações de Tafel e o coeficiente de Stern-Geary, B que constituem-se em ferramentas de investigação de processos corrosivos (DOMINGUES, 2010).

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica a densidade de corrente e sobretensão de atividade estão relacionadas por uma Equação deduzida por Butler-Volmer para casos de

equilíbrio eletroquímico (WEST, 1970). Nos ensaios de corrosão, a Equação de Butler-Volmer foi verificada experimentalmente por Tafel, conforme a Equação 3.

$$\eta = a + b \log i \text{ (Lei de Tafel)} \quad (3)$$

Para os declives de Tafel anódicos tem-se a Equação 4:

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a \quad (4)$$

sendo, $a_a = (-2,3RT / \beta nF) \log i_{corr}$ e $b_a = 2,3RT / \beta nF$.

Os declives de Tafel catódicos tem-se a Equação 5:

$$\eta_c = a_c + b_c \log i_c \quad (5)$$

em que, $a_c = (-2,3RT / (1 - \alpha)nF) \log i_{corr}$ e $b_c = 2,3RT / (1 - \beta)nF$.

E assim: a e b são as constantes de Tafel; R é a constante dos gases ideais; β é o coeficiente de transferência de carga; n é o número de oxidação da espécie eletroativa; F é a constante de Faraday; i é a densidade de corrente medida; i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão; η é o sobre potencial em relação ao potencial de corrosão ($E - E_{corr}$).

A partir do potencial de corrosão, é iniciada a polarização catódica ou anódica, medindo-se a corrente característica para cada sobrepotencial. Extrapolando as retas de Tafel ao potencial de corrosão, será obtida a densidade de corrente de corrosão. A densidade corrente de corrosão, i_{corr} , está relacionada com a resistência a polarização, R_p , pelo coeficiente de Stern-Geary, B , da Equação 6 (DEAN, 2008):

$$i_{corr} = \frac{10^6 B}{R_p} \quad (6)$$

A dimensão de R_p é ohm.cm^2 ; i_{corr} é $\mu\text{A/cm}^2$, e B é V. O coeficiente de Stern-Geary está relacionado com as inclinações anódicas de catódicas de Tafel pela Equação 7 (DEAN, 2008):

$$B = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \quad (7)$$

2.1.4. Impedância Eletroquímica

A impedância eletroquímica é uma técnica que tem como principal diferença das outras técnicas a aplicação de um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequências ao invés da aplicação de um potencial em corrente contínua. Trata-se de um método de identificação e determinação de parâmetros de um modelo elaborado com base na resposta de frequência do sistema eletroquímico em estudo (TICIANELLI e GONZALÉZ, 1998). Um sinal alternado de potencial, de pequena amplitude é aplicado num sistema

constituído de uma interface eletrodo/solução, originando um sinal alternado de corrente como resposta. A razão entre a perturbação e a resposta corresponde à impedância.

Nos ensaios de impedância, as ligas metálicas podem formar uma espécie de barreira entre as cargas elétricas do metal revestido e o meio corrosivo estudado. Nesse caso, a interface entre o metal e o revestimento é análoga a um capacitor, sendo representada por “C” e apresentando uma resistência elétrica elevada, R. Com uma frequência $\omega = 2\pi f$, f em Hz, a corrente alternada \tilde{I} circulará, seguindo a relação: $\tilde{E} = Z \tilde{I}$, em que Z é a impedância eletroquímica e \tilde{E} o sinal de potencial alternado.

A impedância de um capacitor é dada por $Z_c = (j\omega C)^{-1}$, em que j é um número complexo, e a impedância de um resistor é $Z_R = R$. Assim, para uma frequência ω qualquer temos a Equação 8.

$$\frac{1}{Z(\omega)} = j\omega C + \frac{1}{R} \Rightarrow Z(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega CR} \quad (8)$$

O inverso multiplicativo dos números complexos fornece a Equação 9.

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - j \frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (9)$$

Graficamente uma forma de representar a variação da impedância com a frequência, é o diagrama de Nyquist o qual é uma extensão do diagrama de Argand, utilizando a frequência como uma variável. O diagrama de Nyquist é a forma mais usada para expressar os resultados obtidos pela técnica de impedância, como mostra a Figura 4.

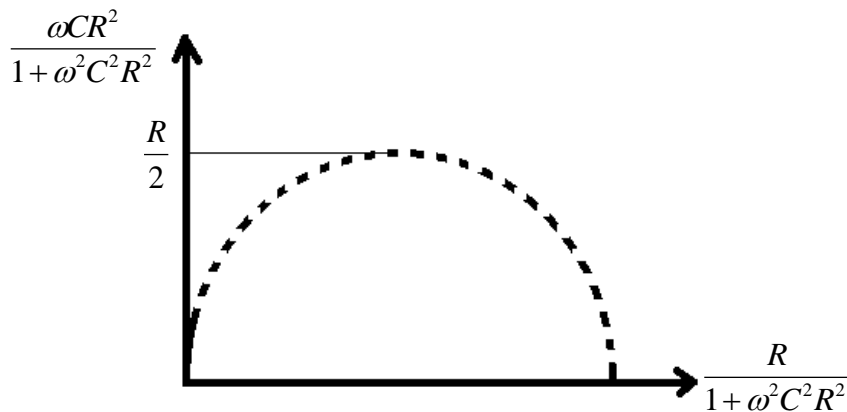


Figura 4. Semicírculo de impedância eletroquímica (Fonte: adaptado de Altube *et al*, 2003).

O diagrama da Figura 4 consiste de uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência particular. Este diagrama é um plano complexo (real-imaginário) de coordenadas cartesianas, em que se tem nas abscissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos), conforme Altube *et al*. (2003).

Quando $\omega = (RC)^{-1}$, tem-se a Equação 10. Nesse caso, a parte real é igual a parte imaginária, sendo $R/2$. Com a variação de ω é possível verificar que o valor de $R/2$ é o raio do semicírculo formado pelo gráfico da parte imaginária *versus* a parte real da impedância eletroquímica. Da relação $\omega = (RC)^{-1}$, em que $\omega = \omega_{\text{máx}}$ e o valor de R é obtido a partir do semicírculo, tem-se o valor de C . Segundo Gentil (2007) quanto maior R , menor C , melhores as propriedades anticorrosivas.

$$Z((RC)^{-1}) = \frac{R}{1 + \frac{R^2 C^2}{R^2 C^2}} - j \frac{\frac{CR^2}{RC}}{1 + \frac{R^2 C^2}{R^2 C^2}} = \frac{R}{2} - j \frac{R}{2} \quad (10)$$

2.2. Ligas de Tungstênio

Os principais depósitos mundiais de minério de tungstênio estão localizados na Argentina, Austrália, Áustria, Bolívia, Brasil, Canadá, Cazaquistão, China, Coreia do Norte, Coreia do Sul, França e outros. No Brasil, os depósitos de tungstênio mais significantes estão situados no Pará (depósitos de Pedra Preta, no município de Rio Maria, e Serra do Bom Jardim, em São Felix do Xingu), Rio Grande do Sul (Cerro da Árvore, em Encruzilhada do Sul), Rondônia (depósito de Igarapé Manteiga, em Ariquemes), entre outros Estados, como Amazonas, Goiás e Mato Grosso.

Na China estão concentradas 62%% das reservas mundiais de minério de tungstênio, 12,4% no Canadá, 11,9% na Rússia, 6,7% nos Estados Unidos, 2,8% na Coreia do Sul e 2,5% na Bolívia. Os reduzidos preços praticados no mercado chinês inibiram a competitividade mundial, desestimulando novas pesquisas, ou seja, com reservas abundantes, baixo custo de produção e incentivos governamentais, a China impôs barreiras, reduzindo a exploração e o desenvolvimento de minas em outros países.

A partir de 2001 a elevação da demanda chinesa por tungstênio (usado em superligas e aços especiais de alta resistência) sinalizou a necessidade de estudos direcionados à ampliação das reservas no mundo inteiro. De qualquer forma, a participação das reservas brasileiras de minério de tungstênio contido no total mundial é muito pequena, de 1995 até 2005, elas representaram em média somente 0,39%. (CANO *et al*, 2016)

Atualmente existe um grande interesse na aplicação das ligas de tungstênio (W) devido às suas características de composição e estrutura. Este metal é atóxico a ambientes aquáticos, não carcinogênicos, possui alto ponto de fusão (3.410 °C), o que torna impossível depositá-lo termicamente sobre a superfície de qualquer outro metal, baixo coeficiente de dilatação linear

térmica ($4,3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), alta condutividade térmica ($0,487 \text{ cal/ (cm.}^\circ\text{C)}$), e é um dos metais mais densos ($19,3 \text{ g/cm}^3$). O W possui excelentes propriedades mecânicas, capaz de conservar sua dureza mesmo em altas temperaturas, tem a mais alta resistência à tração (410 Kg/mm^2) e é muito resistente à corrosão, não sendo atacado por nenhum ácido na temperatura ambiente (GENTIL, 2007).

A maioria dos trabalhos relacionados a este metal envolve produção eletrolítica de hidrogênio (RHD), a resistência à corrosão e as propriedades magnéticas. Os trabalhos mais recentes de aplicação para as ligas contendo W envolvem a eletrodeposição deste metal em combinação com os metais do grupo ferro formando ligas binárias, ternárias e quaternárias (TAVARES *et al.*, 2001; SU *et al.*, 2000; GONZALÉS *et al.*, 1994).

O tungstênio tem inúmeras aplicações na indústria e na engenharia, o metal é útil para contatos elétricos e para compor ligas resistentes à corrosão, tanto eletrodepositadas quanto metalúrgicas, com propriedades mecânicas excepcionais e elevada resistência à corrosão, tanto em meio ácido como em meio alcalino.

O tungstênio não é eletrodepositado monocomposto a partir de sais dissolvidos em meio aquoso, mas na presença de elementos do grupo Fe, isto é Ferro (Fe), cobalto (Co) e níquel (Ni), a eletrodeposição é obtida com êxito e classificada por Brenner (1963) como codeposição induzida. Em relação ao mecanismo de eletrodeposição das ligas M-W (M = Ni, Co ou Fe), a proposição mais aceita supõe que a eletrodeposição do W ocorre em decorrência da formação de um complexo precursor, como, por exemplo $[(\text{Ni})(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})]^{2-}$ ou $[(\text{Ni})(\text{WO}_4)_2(\text{H}_2)(\text{Cit})]^{3-}$, formados de acordo com as Equações 11 e 12 (Brooman, 2004):



ou ainda:



O revestimento de cromo é produzido e comercializado em grande escala, por apresentar resistência à corrosão e elevada dureza. Todavia, os banhos industriais de cromo são formulados com íons Cr^{6+} , conhecido por ser carcinogênico e tóxico a ambientes aquáticos. Pesquisadores como Brooman (2004) apresentam em seu trabalho estudos de revestimentos possíveis para substituir os de cromo. Entre as alternativas apresentadas destacam-se os revestimentos amorfos contendo molibdênio (Mo) e tungstênio (W).

2.3. Eletrodeposição

A eletrodeposição de metais e ligas permite a obtenção de materiais que podem ser utilizados numa variedade de aplicações. Os revestimentos podem ser orgânicos ou inorgânicos. Para proteção contra a corrosão um dos métodos mais utilizados é a eletrodeposição de revestimentos inorgânicos, ligas metálicas, que consiste no fato de interpor uma barreira protetora entre o metal e o meio corrosivo. Deste modo, os processos de eletrodeposição vêm sendo estudados para o desenvolvimento de propriedades convenientes para as ligas, tais como: resistência à corrosão, resistência ao desgaste, propriedades magnéticas e ópticas desejadas. Muitos destes revestimentos possuem propriedades magnéticas. Em vista disto, há uma grande aplicação destes revestimentos na indústria eletrônica e automobilística (TICIANELLI e GONZALÉZ, 1998).

Todas as características citadas sobre os revestimentos dependem da composição química e da microestrutura e/ou topografia da superfície do metal tratado. A eletrodeposição possibilita o controle de parâmetros experimentais, como composição da solução eletrolítica, temperatura de deposição, densidade de corrente aplicada e carga a ser depositada. O controle destes parâmetros favorece o estudo das características físico-químicas dos revestimentos metálicos (BRENNER *et al.*, 1950). O processo de eletrodeposição está relacionado com parâmetros termodinâmicos, cinéticos e eletroquímicos, é importante lembrar que um grande número de variáveis deve ser considerado no estudo de eletrodeposição: transporte e adsorção de íons, nucleação, transferência de massa, crescimento e multi-etapas de cargas. As variáveis do processo, tais como densidade de corrente, temperatura, agitação e composição do banho eletrolítico, exercem forte influência na estrutura e composição dos eletrodepósitos. Isto faz com que diferentes técnicas eletroquímicas possam ser empregadas nestes estudos e que haja uma grande inter-relação de diferentes áreas para estudar a cinética de formação de recobrimentos metálicos.

A eletrodeposição de ligas metálicas é teoricamente fundamentada na lei de Ohm e nas leis de Faraday. A reação eletroquímica consiste na troca de elétrons entre duas semirreações de oxirredução. A redução de certos componentes presentes no eletrólito se dá em decorrência da passagem de uma corrente elétrica pela solução eletrolítica, porém a reação eletroquímica processa-se exclusivamente na interface eletrodo-eletrólito (DELAHAY, 1965). Devido à diferença de potencial, íons metálicos entram na solução por dissolução, movem-se na direção do cátodo, sobre qual são depositados em estado metálico.

Estudar o processo de eletrodeposição de uma determinada liga envolve, além do conhecimento de diversas áreas, como termodinâmica, fenômenos de transporte, cinética

química e engenharia de materiais, critérios para escolha dos elementos que irão compor a liga metálica.

2.3.1. Classificações da Eletrodeposição

O presente trabalho dará ênfase à codeposição induzida. Foi Brenner (1950) quem apresentou o termo “codeposição induzida” para descrever uma situação em que um íon metálico não pode ser reduzido, em uma solução aquosa, e sim, reduzido na presença de outro metal, formando, desta maneira uma liga metálica. Exemplos de codeposição induzida são apresentados por Mo, W e germânio (Ge), que só se reduzem na presença dos elementos do grupo do ferro (ARAVINDA *et al.*, 2000). Segundo a classificação de Brenner (1950) os processos de deposição de ligas possuem cinco tipos diferentes: Codeposição regular, codeposição irregular, codeposição equilibrada, codeposição anômala, e codeposição induzida.

- **Codeposição Regular:** ocorre normalmente sob o controle difusional. Com auxílio da teoria da difusão é possível prever os efeitos das variáveis de deposição, considerando que os efeitos das variáveis do processo na composição dos depósitos são determinados pelas mudanças na concentração dos íons metálicos na camada de difusão catódica. O aumento da massa depositada do metal mais nobre da liga está relacionado com os parâmetros operacionais, densidade de corrente elétrica, elevação da temperatura, aumento da concentração total dos íons metálicos do banho eletrolítico e agitação estas condições possibilitam um aumento da concentração na camada de difusão. A codeposição regular ocorre mais provavelmente em eletrólitos de sais simples, mas também pode ocorrer em soluções de sais complexos (PRASAD, 1996);
- **Codeposição irregular:** possui a característica de ser controlada principalmente pelo potencial de ativação dos metais do que pelo fenômeno de difusão. A codeposição irregular pode ocorrer com soluções de íons complexos. Nesta classe, podem ser incluídas ligas de cobre-zinco e cobre-estanho em soluções de cianeto (PRASAD, 1996);
- **Codeposição equilibrada:** ocorre a partir de uma solução que esta em equilíbrio com os metais eletrodepositados. O sistema de liga em equilíbrio é singular, porque a razão molar dos íons metálicos no banho é igual à razão dos metais eletrodepositados (PRASAD, 1996);

- **Codeposição anômala:** neste tipo de codeposição o metal menos nobre é depositado. Isto só ocorre sob certas condições de concentração e variáveis operacionais. Pode ocorrer com íons livres ou complexados e está associada à eletrodeposição de ligas contendo um dos metais do grupo ferro (cobalto, níquel e ferro) (NEFEDOV e POZDEEVESCA, 1986);
- **Codeposição induzida:** é caracterizada pela deposição de ligas metálicas contendo molibdênio, tungstênio ou germânio, estes metais não podem ser depositados de forma metálica individualmente, mas se depositam formando ligas com metais do grupo ferro. Os efeitos das variáveis da deposição sobre a composição das ligas de codeposição induzida são mais errantes e imprevisíveis do que os efeitos sobre a deposição de ligas de qualquer dos outros tipos de deposição (DONTEN *et al.*, 2000; BELTOWSKA-LEHMAN, 2002).

Para uma liga ser classificada do tipo codeposição induzida é necessário a presença de metais como Mo, W e Ge que não se depositam sozinhos, mas se depositam na presença de algum metal do grupo Fe enquanto que na deposição anômala é necessário a presença de um metal do grupo Fe, por exemplo, a liga de Zn-Ni. O cientista Landolt (1994) publicou um artigo classificando a eletrodeposição em três principais mecanismos e então explicando os principais tipos de deposição propostos por Brenner na década de 60. A nova classificação consistia em:

- a) transporte de massa: a corrente parcial de um metal depende do transporte de massa;
- b) transferência de carga: correntes de deposição são dependentes uma da outra;
- c) não interativos: as correntes de deposição de cada metal são independentes uma da outra.

A teoria utilizada para essa nova classificação é baseada na teoria do potencial misto, o processo ocorre com a transferência de elétrons e a difusão dos íons (WAGNER e TRAUD, 1938).

2.3.2. Composição do Banho

A solução eletrolítica é constituída de substâncias que servem como agentes quelantes, surfactantes, estabilizantes, niveladores e condutores iônicos. Acredita-se que o citrato de sódio reage com o indutor (ferro, níquel ou cobalto) e os sais de tungstênio, formando complexos estáveis que possuem potências de redução próxima, colaborando para eletrodeposição dos mesmos. A eficiência de deposição do tungstênio depende do agente indutor (complexos de metais do grupo do ferro) presentes no eletrólito, pois com a eletrólise

de íons complexos indutores conduzem a eletrólise dos íons complexos do tungstênio, efetuando a eletrodeposição (YOUNES-METZLER *et al.*, 2003).

2.3.3. Efeito do pH

O pH do banho tem grande influência no potencial da descarga do hidrogênio, na composição dos complexos com os metais a serem depositados e no grau de adsorção dos gases liberados. O hidrogênio liberado pode prejudicar a taxa de deposição e de eficiência de corrente catódica, a estrutura e as propriedades do revestimento, produzindo depósitos esponjosos ou pulverulentos, com rachaduras ou outros defeitos (MARINHO *et al.*, 2002).

O pH do banho é um parâmetro muito importante por influenciar o desempenho da eletrodeposição da liga metálica. Após a obtenção de uma liga metálica com qualidade, o pH continua sendo um parâmetro importante por influenciar na resistência à corrosão. O valor de pH da solução com a qual a liga metálica está em contato interfere na resistência à corrosão da mesma. Marcel Pourbaix desenvolveu os diagramas de Pourbaix, os quais relacionam o potencial de um dado metal com o pH da solução em contato com o metal, podendo prever se haverá corrosão do metal (POURBAIX, 1963). Os diagramas de Pourbaix são uma representação do potencial de equilíbrio do metal e dos seus possíveis compostos em função da atividade dos íons hidrogênio (H^+) em solução. As linhas do diagrama que dividem as áreas de estabilidade das diferentes fases são derivadas da Equação de Nernst (Equação 13). Estas linhas estabelecem as zonas de estabilidade termodinâmica do metal e dos vários compostos que podem ser formados, tais como: óxidos e hidróxidos, que auxiliam na compreensão da termodinâmica da transição do estado ativo ao passivo (Pourbaix, 1974).

O diagrama de Pourbaix fornece informações sobre as zonas de dissolução ou de passivação de um metal em um dado intervalo de potencial e pH. Entretanto, com relação às zonas de dissolução, nenhuma predição pode ser feita sobre as taxas de corrosão. Na Figura 5 estão representadas as curvas nas condições de equilíbrio entre o ferro e seus compostos, definindo os domínios de estabilidade termodinâmica para o sistema Fe/H₂O a 25°C.

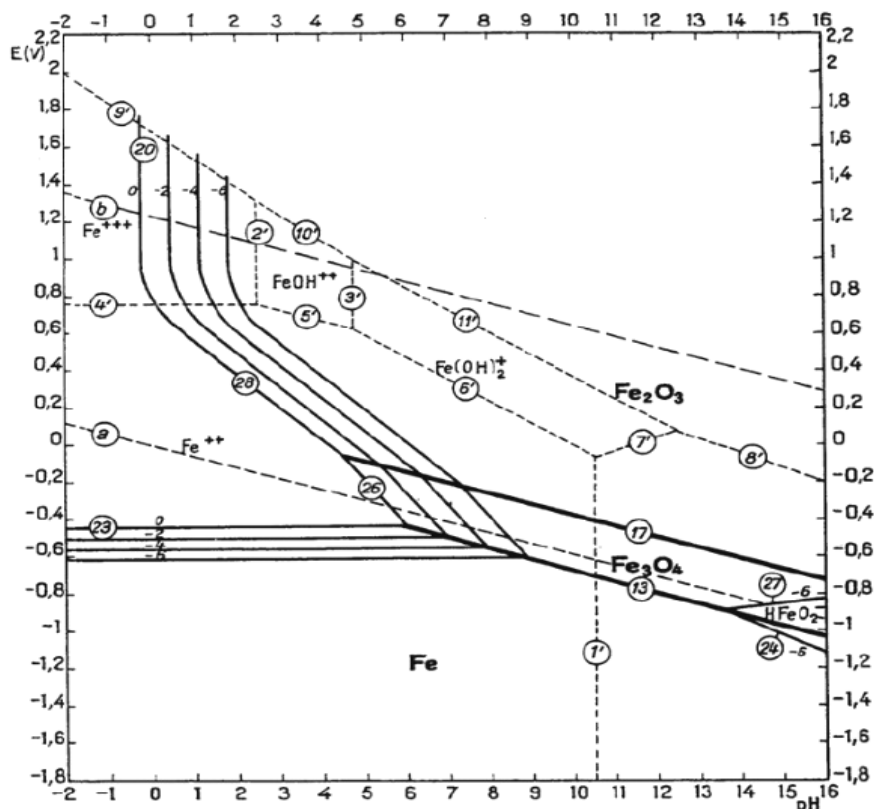


Figura 5. Diagrama de Pourbaix do sistema Fe/H₂O à 25 °C (Fonte: Pourbaix, 1974).

A Figura 6 é um diagrama potencial – pH para o sistema Ni/H₂O à temperatura de 25°C. Este diagrama é válido apenas para soluções aquosas sem substâncias com as quais o níquel pode formar complexos solúveis ou sais insolúveis. De acordo com a Figura 6, o Ni(OH)₂ é uma substância termodinamicamente estável em água ou em soluções neutras ou levemente alcalinas, livres de agentes oxidantes ou redutores. Em soluções muito alcalinas, esta substância dissolve-se em íons. A oxidação destes íons, em meio alcalino, pode formar Ni₃O₄, Ni₂O₃ e NiO₂. Ainda segundo este diagrama, em soluções sem agentes complexantes e oxidantes, o níquel não deve sofrer corrosão em meios neutros e alcalinos e deve se corroer levemente em soluções ácidas. Já em soluções alcalinas ou muito alcalinas contendo agentes oxidantes, o níquel é bastante corroído. Soluções oxidantes neutras ou levemente alcalinas formam uma camada de óxido sobre a superfície do níquel. Estas previsões estão apenas parcialmente em concordância com os dados experimentais do sistema níquel – água. Assim, observa-se experimentalmente que nos casos em que a solução utilizada não contém agentes oxidantes e na ausência de qualquer polarização anódica, ou seja, na ausência de ação oxidante, o níquel é bastante corroído em todos os valores de pH e não apenas em soluções neutras e alcalinas.

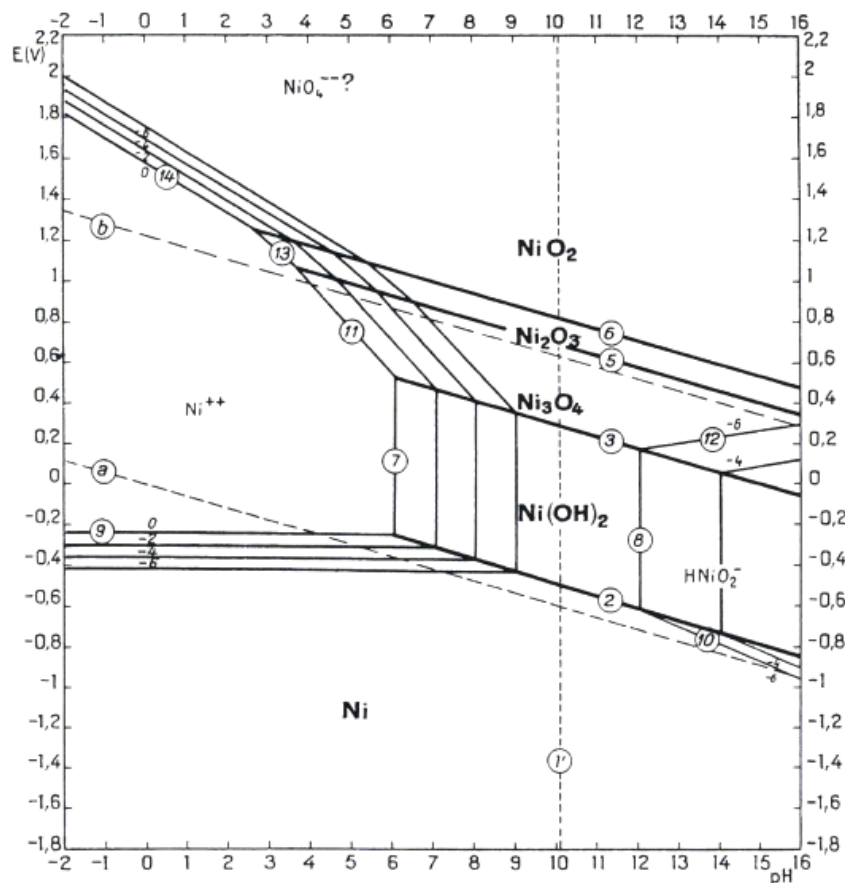


Figura 6. Diagrama de Pourbaix do sistema Ni/H₂O à 25 °C (Fonte: Pourbaix, 1974).

O diagrama da Figura 7 mostra as condições de estabilidade termodinâmica do cobalto e dos seus derivados que podem existir na presença de água. Com base no diagrama, pode-se verificar que a resistência à corrosão do cobalto em soluções aquosas, sem substâncias complexantes, depende do pH. Na presença de oxigênio, o cobalto é corroído ativamente em meio ácido e a formação de óxidos ocorre em pH em torno de 7. Numerosos óxidos de cobalto são termodinamicamente estáveis e ocorre a oxidação das camadas de óxidos formadas (HUMAN *et al.*, 1996). Na ausência de oxigênio, o cobalto é estável em pH acima de 7. Em eletrólitos oxidantes, o cobalto pode estar no estado ativo ou passivo dependendo do tipo e concentração do eletrólito, da densidade de corrente e da temperatura (HUMAN *et al.*, 1996).

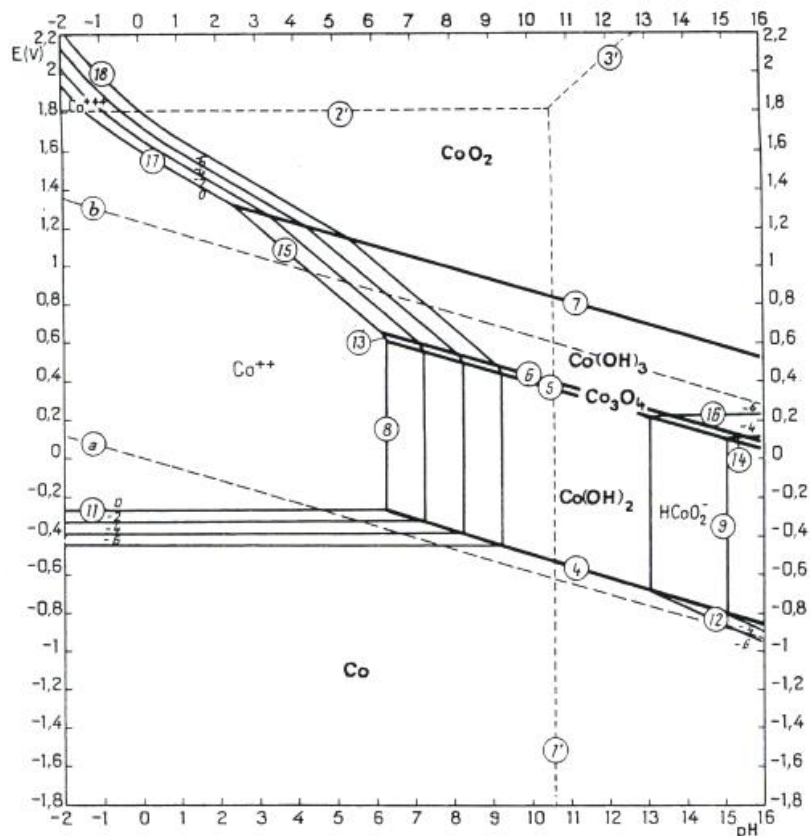


Figura 7. Diagrama de Pourbaix do sistema Co/H₂O (Fonte: Pourbaix, 1974).

2.3.4. Efeitos da Temperatura

A temperatura do banho está relacionada à mudança do potencial do equilíbrio, da polarização, da concentração do metal na camada de difusão e da eficiência da corrente catódica. Com o aumento da temperatura os potenciais de deposição dos metais usualmente tornam-se mais nobres, porque diminui a polarização. Se a deposição do metal mais ou menos nobre for favorecida, ela irá depender da deposição que apresente maior intensidade na diminuição da polarização. Tais efeitos são específicos e, portanto, o efeito da temperatura, via polarização, não poderá ser predito sem a medição atual do potencial de deposição de cada um dos metais. Uma elevação da temperatura do banho habitualmente provoca um pequeno aumento no conteúdo do metal relutante no depósito (LIETZKE e HOLT, 1948).

A temperatura também tem efeitos sobre a resistência à polarização. À medida que uma reação prossegue em direção ao equilíbrio, as concentrações dos reagentes e produtos se alteram e a energia de Gibbs se aproxima a zero. Portanto, quando os reagentes são consumidos em uma célula eletroquímica de trabalho, o potencial da célula decresce até chegar a zero. A Equação de Nernst (Equação 13) permite calcular o potencial termodinâmico

E_t , em volts, de um sistema redox em função de seu potencial padrão E_0 e das atividades das espécies na solução.

$$E_t = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{oxidação}}}{a_{\text{redução}}} \quad (13)$$

Em que, E_0 é o potencial padrão, F é a constante de Faraday, igual a 96487 Coulomb/mol, n é o número de elétrons trocados pela redução-oxidação, R é a constante dos gases ideais, igual a 8,3143 J/mol·K, T a temperatura em Kelvin, $a_{\text{oxidação}}$ e $a_{\text{redução}}$ são as atividades (ou concentrações) das espécies oxidadas e reduzidas, respectivamente (ATKINS e JONES, 2006).

2.3.5. Efeitos da Densidade de Corrente

O efeito da densidade de corrente pode ser examinado sob o aspecto de controle de difusão e do potencial do cátodo; este último efeito é particularmente elevado quando o potencial do cátodo é muito modificado. Um aumento na densidade de corrente torna mais negativo o potencial e, portanto, as condições de deposição aproximam-se do potencial do metal menos nobre, aumentando a proporção desse metal no depósito (SANTANA *et al.*, 2007).

De acordo com a teoria da difusão simples, a taxa de deposição de um metal tem valores limites superior, que é determinado pela taxa em que os íons podem mover-se através da camada de difusão do cátodo. O aumento na densidade de corrente, portanto, será seguido, principalmente, por um aumento na taxa de deposição do metal nobre (SANTANA *et al.*, 2006).

2.4. Codeposição Induzida do Tungstênio

Dentre os vários sistemas de ligas metálicas conhecidas, nos últimos anos a eletrodeposição de ligas contendo tungstênio tem sido investigada, a fim de se obter camadas metálicas com boa resistência à corrosão, e que gerem rejeitos industriais mais aceitáveis, sendo alternativas de substituição de metais tóxicos como o cromo e o cádmio.

Abdel Hamid (2003) realizou um estudo de um método eletroquímico para obtenção da liga Co-W. Este pesquisador observou que o aumento na concentração de Na_2WO_4 , em certas condições, diminui a eficiência e a polarização catódica, com isso diminui a velocidade de deposição e a porcentagem em massa de tungstênio, no revestimento. A comparação das

características de corrosão de cromo com a liga de Co-W mostrou que a liga de Co-W foi mais resistente à corrosão.

Tsyntsaru *et al.* (2012) apresentam em seu trabalho que o aumento do teor de tungstênio nas ligas de Co-W resulta na diminuição do tamanho dos grãos eletrodepositados. Os autores concluíram que o tamanho dos grãos depende do teor de tungstênio. Su, Liu e Huang, (2013) também estudaram a eletrodeposição de Co-W e concordando com Tsyntsaru *et al.* (2012) concluíram que quanto maior o teor de W na liga de Co-W menor é o tamanho dos grãos, a superfície desse revestimento se apresentou menos rugosa, com maior dureza e maior resistência à corrosão. Em outro estudo Su, Liu e Huang, (2013) pesquisaram sobre as propriedades do banho eletroquímico para formar a liga de Co-W e reportaram que o agente complexante e o valor de pH do banho afetaram significativamente as propriedades do revestimento, sendo o banho com pH 6 o mais favorável para obtenção da liga de Co-W.

Em um trabalho mais recente, Tsyntsaru *et al.* (2013) reportaram que o aumento do teor de W em ligas de Co-W foi obtido com o aumento do pH a uma dada densidade de corrente. Essa observação está provavelmente associada ao aumento da concentração do complexo $(\text{WO}_4)(\text{HCitr})\text{H}^{4-}$ com o aumento do pH. A incorporação de W nesses depósitos afetou a morfologia, microestrutura, bem como a cristalinidade da liga.

Zielinski (2013) estudou os efeitos do campo magnético constante sobre as reações de eletrodeposição e estrutura da liga Co-W. A aplicação de um campo magnético constante (CMC) provocou alterações na cinética das reações de deposição, na composição química, na morfologia da superfície, bem como mudanças nos parâmetros cristalográficos das ligas. Nas condições de CMC, não houve fraturas nas ligas, devido ao aumento do transporte de massa, ocorreu maior nucleação e consequentemente grãos com tamanhos menores. O processo realizado resultou também no aumento do teor de cobalto na liga.

Tharamani *et al.* (2006) estudaram a cristalinidade das ligas Fe-W eletrodepositadas. Os pesquisadores concluíram que essas ligas são parcialmente cristalinas e que os estados de oxidação de Fe e W variaram na superfície do revestimento. O tratamento térmico do revestimento aumentou a natureza cristalina com a formação de novas fases, resistência à corrosão e atividade eletrocatalítica.

Lammel *et al.* (2012) investigaram a eletrodeposição da liga de Ni-W e realizaram um estudo sobre a oxidação da mesma. Nos experimentos realizados demonstraram que a liga de Ni-W foi oxidada para NiO, WO₂ e WO₃. As espécies de Ni e W formaram camadas de óxido de 6-7 nm de espessura, que não crescem pelo impacto de gotas de água. Arganaraz *et al.*

(2012) ao estudar a eletrodeposição da liga de Ni-W concluíram que a alta frequência de pulso eletromagnético resultou na alta dureza e ausência de fragilidade na liga.

Indyka *et al.* (2014) pesquisaram a eletrodeposição da liga Ni-W e estabeleceram que dentro do intervalo entre 4-8 A/dm² de densidade de corrente e a partir do banho com composição 0,1 mol/L de sulfato de níquel (NiSO₄) e 0,2 mol/L de Na₂WO₄, os revestimentos de Ni-W eletrodepositados consistiram em tamanho médio de grãos. Os autores observaram pontos de segregação de tungstênio (mais eventualmente sob a forma amorfa) nos limites dos grãos.

A eletrodeposição de ligas ternárias também vêm sendo muito estudada. Os materiais ternários têm se apresentado como promissores para mitigar os efeitos da corrosão. A combinação das propriedades de três metais diferentes pode resultar em ligas com excelentes propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas e de resistência à corrosão.

Oliveira *et al.* (2015) investigaram a eletrodeposição da liga Ni-W-Fe e obtiveram revestimentos com brilho e adesão. A liga obtida, com maior densidade corrente (125 mA/cm²) e maior temperatura do banho (70°C), foi a que teve melhor propriedade anticorrosiva.

Ghaferia e Sharafia (2015) realizaram um estudo sobre a eletrodeposição de Fe-Co-W e verificaram que com menores densidades de corrente, obtem-se superfícies mais uniformes, enquanto com o aumento deste parâmetro notou-se a presença de muitas microfissuras. Eles concluíram que com o aumento da densidade de corrente, têm-se menores grãos na liga.

Um estudo bastante promissor e inovador foi realizado por Bacal *et al.* (2015), estes pesquisadores desenvolveram a eletrodeposição da liga de Cu-W por meio da codeposição com corrente contínua. Esta liga é a primeira conhecida de tungstênio com um metal que não é do grupo ferro. O maior teor de tungstênio foi obtido para um complexo de Cu²⁺ em concentração de 1 mmol/L, pH de 8,3 e uma densidade de corrente de 100 mA/cm².

2.5. Recuperação de Metais em Solução

A galvanoplastia destaca-se entre as diversas indústrias que geram efluentes contaminados com metais. São recorrentemente revestidas peças automotivas, joias, acessórios para móveis, componentes elétricos, metais sanitários, luminárias entre outros (BERNARDES *et al.*, 2000)

Uma das atividades galvânicas que mais vem crescendo é a do ramo de jóias folheadas (bijuterias). Esta atividade contribui sobremaneira com lançamentos de efluentes nos recursos hídricos com alta concentração de metais tóxicos, representando no Brasil um faturamento de

R\$ 572,3 milhões por ano. As empresas de folheados, que em geral lançam efluentes contendo metais, são em sua maioria de pequeno porte. (SANTOS *et al.*, 2013).

As indústrias de bijuterias utilizam grandes quantidades de água limpa no processo de produção, para lavar peças brutas antes dos processos de galvanoplastia. Como resultado, a água usada para esse fim também se contamina com resíduos, como o ferro e restos de materiais orgânicos em decomposição. Os metais não preciosos gerados como efluentes no recobrimento de bijuterias são o cobre, o níquel, o ferro e o cobalto. Esses efluentes produzidos apresentam uma concentração de íons diluída, mas que está acima dos limites legais de descarte, sendo necessário um processo terciário de polimento.

As práticas convencionais utilizam a precipitação química como forma de baixar as concentrações dos metais tóxicos nos efluentes. Porém tal método necessita de grandes quantidades de reagentes químicos, que ao final do processo geram lamas residuais que devem ser armazenadas em aterros especiais, transferindo desta forma o problema da fase líquida para a fase sólida.

O processo de eletrodeposição de metais em solução possui a vantagem de recuperar íons na sua forma metálica, colaborando para o reaproveitamento do efluente sem gerar produtos residuais secundários como a lama da galvanoplastia e muitas vezes sem a necessidade de adição de produtos químicos. O principal inconveniente da tecnologia eletroquímica aplicada ao tratamento de efluentes reside no fato de que na maioria dos casos os íons metálicos estão presentes em baixas concentrações, fazendo com que o processo seja controlado pela transferência de massa (COURET, 1976; GAUNAND e COURET, 1978; BAREAU e COURET, 1979; SABACKY e EVANS, 1979).

Podem ser enumeradas quatro principais vantagens da utilização da eletrodeposição como forma de minimização das concentrações de metais de efluentes, quando comparada aos processos convencionais:

- 1) ocorre a remoção do metal da solução e não apenas a sua transferência para a fase sólida, que produz resíduos permanentes, como ocorre no tratamento via precipitação ou adsorção/troca iônica;
 - 2) a reutilização do próprio metal na fase elementar;
 - 3) a facilidade de controle e otimização do processo, já que as variáveis são de fácil ajuste.
- Atualmente as legislações ambientais estão mais rigorosas e visam eliminar ou reduzir o descarte de rejeitos industriais tóxicos no ambiente (PLETCHER e WALSH, 1990).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Preparação dos Substratos de Cobre

A preparação do substrato é uma etapa fundamental do processo de eletrodeposição. A presença de impurezas sobre o substrato pode prejudicar o revestimento por isso a completa limpeza é necessária para que o resultado final seja satisfatório. A preparação do substrato utilizado na eletrodeposição inicia-se com o corte da placa plana de cobre com dois centímetros de lado de um quadrado e com uma haste por onde o cobre é acoplado ao eletrodo rotatório, o que resulta em aproximadamente oito cm² de área total a ser revestida.

Após o corte foi realizado um tratamento mecânico com lixas 320 e 400, para nivelar e dar polimento a superfície. Em seguida foi feito o tratamento químico, em cada substrato, tratando-os primeiro com hidróxido de sódio (NaOH) 10%, para eliminar as gorduras. Após os tratamentos, ou com o tempo, a superfície de algumas peças se oxida, formando uma barreira a deposição de outros materiais. Para assegurar a aderência da camada de metal, é utilizada uma solução ácida de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1%, para ativação da superfície, ou seja, remoção da camada de óxidos. A Figura 8 apresenta o substrato antes e depois dos tratamentos mecânico e químico.

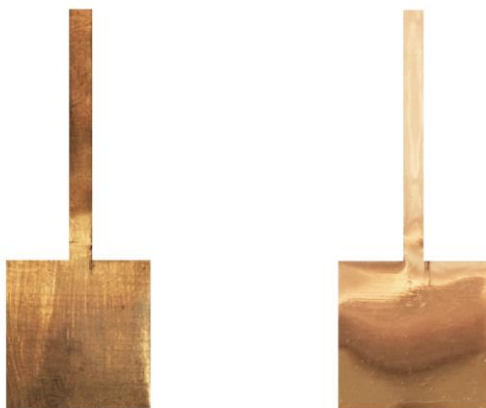


Figura 8. Substratos de cobre antes e depois dos tratamentos mecânico e químico.

3.2. Especificação Metálica

O software HYDRA/MEDUSA foi desenvolvido pelo Instituto Real de Tecnologia, na Suécia. O módulo HYDRA contém um banco de dados com reações químicas e constantes de equilíbrio. No módulo MEDUSA é possível realizar cálculos com base no sistema de equilíbrio químico determinado pelo módulo HYDRA. Os usuários podem pelos módulos selecionar o tipo de diagrama desejado, calcular um sistema em função do pH e obter as condições de equilíbrio químico (DANNA, 2015).

Diagramas de especiação metálicas dos componentes dos banhos eletrolíticos foram simulados, por meio dos programas HYDRA e MEDUSA (PUIGDOMENECH, 2004), em função do pH, para se conhecer as diferentes espécies iônicas que se formam com a variação do pH. Estes diagramas foram construídos nas concentrações máximas e mínimas de espécies químicas iônicas nos banhos usados nos ensaios de eletrodeposição. A especiação foi realizada considerando as razões estequiométricas dos sais de metal utilizados na composição do banho eletroquímico.

3.3. Ensaios de Eletrodeposição

As eletrodeposições deste trabalho foram realizadas utilizando dois tipos de banhos eletrolíticos distintos. O primeiro trata-se de banhos eletrolíticos sintéticos preparados em nosso laboratório. Os banhos eletrolíticos sintéticos utilizados neste trabalho foram preparados a partir da dissolução do tungstato de sódio, Na_2WO_4 , sal fonte de tungstênio, em concentrações 0,3 mol/L. Outros reagentes foram utilizados para fins específicos, como por exemplo: borato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) $3,75 \cdot 10^{-2}$ mol/L como fonte de boro e por meio deste obter uma liga amorfa; 1-dodecilsulfato de sódio ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$) $1,04 \cdot 10^{-4}$ mol/L, para que o H_2 liberado durante a eletrodeposição se desprenda com maior velocidade evitando a formação de bolhas na liga aderida, sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) $1,287 \cdot 10^{-1}$ mol/L, para dar maior estabilidade ao banho e citrato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$) 0,3 mol/L como agente complexante. Nos banhos sintéticos foi estudada a influência das espécies de metal indutor sobre a codeposição com o tungstênio, sendo estas o ferro, o níquel e o cobalto. A concentração de sulfato de ferro (FeSO_4) variou de 0,01 a 0,1 mol/L. As concentrações de sulfato de níquel (NiSO_4) e sulfato de cobalto (CoSO_4) variaram de 0,1 a 0,3 mol/L, em seus respectivos banhos eletrolíticos. A densidade de corrente elétrica variou de 10 a 50 mA/cm^2 e a temperatura entre 25 e 60 °C.

O outro banho eletrolítico utilizou uma amostra de efluente real gerado na galvanoplastia de bijuterias durante a etapa do banho de níquel. A esse efluente foi acrescentado o tungstato de sódio (Na_2WO_4), sal fonte de tungstênio, em concentração 0,05 mol/l. A concentração de níquel do efluente foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica, sendo esta concentração de 0,25 mol/L de níquel no efluente. As condições de temperatura e densidade de corrente utilizadas foram determinadas a partir do estudo realizado com o banho sintético de Ni-W.

Os ensaios foram realizados sob um controle criterioso dos parâmetros operacionais (agitação mecânica, densidade de corrente, temperatura), do pH e das concentrações dos sais

utilizados, pois isso permite que os dados obtidos em análises posteriores das camadas eletrodepositadas sejam potencialmente exatos. Para a realização de tais ensaios foi utilizado um eletrodo rotatório, um potenciostato/galvanostato, para controle da diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo, um banho termostático, para controle da temperatura e um medidor de pH.

Todas as eletrodeposições foram realizadas usando rotação catódica de 30 rpm. É importante ressaltar que a agitação de 30 rpm não é suficiente para impedir os íons se aproximarem da superfície do substrato. O potenciostato foi usado na forma galvanostática e o pH do banho foi de aproximadamente 6. O contraeletrodo utilizado foi uma malha cilíndrica oca de platina como mostrado na Figura 9. As eletrólises tiveram a duração de 60 minutos cada. O tempo de duração para os experimentos foi determinado através de ensaios preliminares.

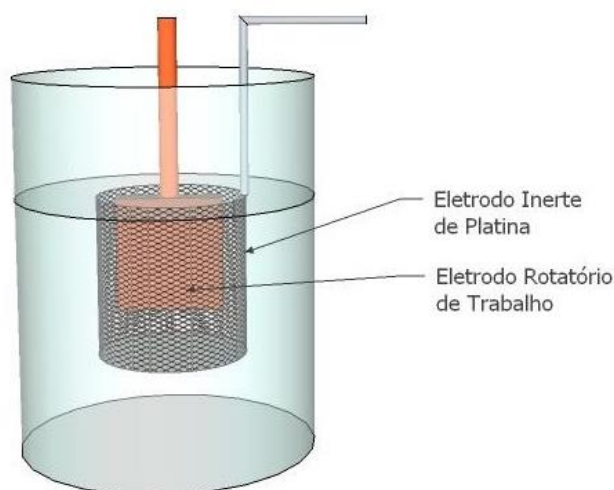


Figura 9. Representação esquemática da célula eletrolítica.

3.3.1. Eficiência de Deposição

A eficiência de deposição (ε) é uma grandeza que quantifica a carga elétrica utilizada para a realização da eletrólise. Neste trabalho a eficiência de deposição foi calculada a partir da massa de liga obtida, da carga elétrica utilizada e da composição química da liga obtida por EDX, conforme a Equação 14:

$$\varepsilon = \frac{m \cdot F}{i \cdot t} \sum \frac{n_j \cdot w_j}{M_j} \quad (14)$$

sendo m a massa do revestimento em gramas (g), t o tempo de deposição em segundos (s), i a corrente total usada em *Ampère* (A), w_j a fração mássica de metal j na liga dada por EDX, n_j o

número de elétrons transferido por cada átomo de metal j , M_j a massa atômica do metal j em g/mol e F a constante de *Faraday*, 96.485 Coulomb/mol.

3.4. Planejamento Experimental

O planejamento experimental fatorial foi utilizado por alguns autores no estudo dos parâmetros operacionais de eletrodeposição de ligas metálicas. Santana e colaboradores (2007) utilizaram o planejamento experimental para a otimização das condições operacionais como densidade de corrente e agitação mecânica na eficiência catódica para a eletrodeposição de Co-Mo em substrato de cobre. Foi observado que, para maiores agitações e menores densidades de correntes, dentro do planejamento experimental adotado, a eficiência catódica e a porcentagem de cobalto no eletrodepósito aumentam.

O planejamento experimental permite uma combinação de todas as variáveis, sujeita as combinações das demais, com isso a determinação das variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo. Através do planejamento é possível obter a redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos. Através do método se obtém um modelo matemático apropriado para descrever certo fenômeno, utilizando o mínimo possível de experimentos proporcionando a redução do tempo da pesquisa e a redução do custo operacional consequentemente à melhoria no rendimento do processo. Esta técnica permite eficiência e economia no processo experimental e o uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos resultando em objetividade científica nas conclusões (CALADO e MONTGOMERY, 2003). O planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). Planejamentos fatoriais são extremamente úteis para medir os efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo. O usual é realizar um planejamento com dois níveis, no máximo três. O uso de mais níveis aumentaria sobremaneira o número de pontos experimentais, fato esse que se quer evitar quando se propõe um planejamento.

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos, e pode ser usada para avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas. O objetivo principal da MSR é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais (CHIANG *et al.*, 2007).

3.4.1. Planejamento Fatorial 2^3

A metodologia de planejamento experimental 2^3 foi utilizada para avaliar o processo de eletrodeposição das ligas de Fe-W, Ni-W e Co-W sobre o substrato de cobre. Analisou-se a influência de três variáveis, concentração inicial dos sulfatos de Fe, Ni e Co no banho (C_{Fe} , C_{Ni} e C_{Co}), densidade de corrente elétrica (I) e temperatura do banho (T) sobre as eficiências de deposição. Para cada liga metálica, o método envolveu $2^3 = 8$ experimentos, com 3 experimentos no ponto central, totalizando 11 ensaios. Para otimizar a concentração de sais do metal indutor (C), a densidade de corrente elétrica (I) e a temperatura do banho (T), nos ensaios de eletrodeposição, foram avaliados dois níveis diferentes (-1 e +1) dessas variáveis em cada um dos ensaios realizados. Os experimentos do ponto central (0) foram incluídos na matriz e na análise estatística, para identificar o efeito de cada variável em função da eficiência de deposição. As diferentes C, I e T estão na Tabela 1 para a liga de Fe-W.

Tabela 1. Valores das variáveis do planejamento experimental 2^3 para liga de Fe-W

Variáveis	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)
Concentração sulfato de ferro (mol/L)	0,01	0,055	0,1
Densidade de corrente (mA/cm ²)	10	30	50
Temperatura (°C)	25	42,5	60

A Tabela 2 apresenta as variáveis utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais de cada variável para as ligas de Co-W e Ni-W.

Tabela 2. Valores das variáveis do planejamento experimental 2^3 das ligas de Co-W e Ni-W

Variáveis	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)
Concentração sulfato de níquel e de cobalto (mol/L)	0,1	0,2	0,3
Densidade de corrente (mA/cm ²)	10	30	50
Temperatura (°C)	25	42,5	60

As faixas de valores utilizadas para corrente elétrica, temperatura e concentração foram escolhidas de acordo com resultados obtidos de ensaios preliminares. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático. O pH da solução foi definido a partir da especiação metálica (≈ 6). Os valores de pH foram medidos em um pH-metro da marca QUIMIS.

3.5. Caracterização

A caracterização das placas de cobre revestidas com as ligas de tungstênio visa determinar a composição da liga, identificar a cristalinidade, homogeneidade, obter a topografia dos depósitos e identificar estiramentos de ligações metálicas ou sinais de possíveis contaminações. A seguir são apresentados os métodos que foram utilizados para caracterizar as ligas metálicas de Fe-W, Ni-W e Co-W.

3.5.1. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X permite analisar sólidos. Esta análise foi utilizada para obter a cristalinidade das ligas. A rede cristalina fornece intensidade de difração para comprimentos de onda de sinal monocromático, apenas para ângulos de incidência específicos (SIBILIA, 1998).

O aparelho utilizado foi da marca Philips, modelo X'PERT com radiação $K\alpha$ do cobre, comprimento de onda 1,52 Å, tensão de 40 Kv, corrente de 40mA, tamanho do passo 0,02 e tempo por passo 1 s, pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP (LRAC/FEQ/UNICAMP).

3.5.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A radiação de infravermelho é a radiação eletromagnética de comprimentos de onda mais longos (baixas frequências) do que a luz vermelha. As ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, qualquer ligação entre dois átomos vibra com os átomos se aproximando e se afastando. Esses movimentos correspondem aos níveis vibracionais da molécula. As moléculas podem absorver a radiação de infravermelho e exercita-se vibracionalmente. As frequências analisadas dependem da geometria molecular e das massas dos átomos. Assim, o espectro de infravermelho pode ser utilizado para identificar a espécie presente em uma amostra pelo exame de bandas de absorção características associadas a vários grupos funcionais. A identificação das substâncias é realizada pela comparação das bandas de absorção em uma determinada faixa de comprimentos de onda com uma coleção de espectros em bancos de dados (ATKINS e JONES, 2006). Para esse trabalho essa técnica permitiu identificar substâncias orgânicas formadas em possíveis reações secundárias durante o processo de eletrodeposição e assim classificar as ligas metálicas como puras ou impuras.

As amostras foram analisadas, com o espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) da marca, Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700

(Madison/USA), na com condição de análise: modo Refletância utilizando o microscópio FT-IR IMAGING MICROSCOPE da marca: Thermo Scientific e modelo: Nicolet Continuum (Madison/USA) na faixa: 4000-650 cm^{-1} e resolução: 4 cm^{-1} SCAN: 32-96, pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (LRAC/FEQ/UNICAMP).

3.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento que utiliza um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular (KESTENBAC, 1994).

A análise microestrutural é muito importante, pois permite entender as correlações entre estrutura e defeitos, prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas. Para esse trabalho, essa técnica foi utilizada para analisar a superfície das ligas metálicas, identificar trincas, bolhas de hidrogênio, falhas, e tamanho dos grãos de liga.

O EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX ou EDS) usa um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada às transições eletrônicas de elétrons dos orbitais internos dos átomos. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele ponto. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição química da amostra, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos, gerando mapas composicionais de elementos encontrados.

Neste trabalho foi possível realizar o mapeamento químico das superfícies de liga, por microanálise qualitativa e semiquantitativa de elementos químicos que compõem as ligas metálicas e a homogeneidade da amostra. As micrografias foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo LEO 440i do LRAC/FEQ/UNICAMP. Foram realizadas ampliações de 50, 500, 1500 e 5000 vezes, sendo que em pelo menos uma delas foi realizada um mapeamento do tungstênio e do outro metal componente da liga (Fe, Ni ou Co).

3.6. Ensaios de Corrosão

Os experimentos de corrosão foram realizados utilizando-se um potenciostato e uma célula de três eletrodos, conforme o esquema da Figura 10. Na Figura 10 estão representados o eletrodo de trabalho (1), o eletrodo de referência (2), o contraeletrodo de platina (3), a fonte de tensão variável (4), o potenciostato (5) e o amperímetro (6).

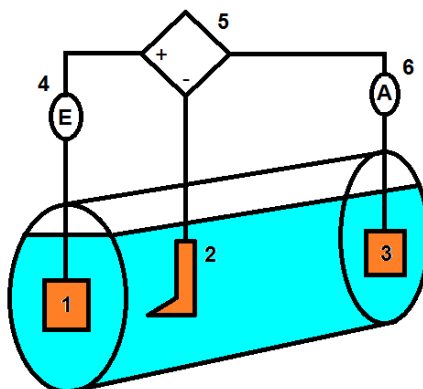


Figura 10. Esquema da célula de três eletrodos.

3.6.1 Polarização Potenciodinâmica

Foi utilizado um potenciostato VersaSTAT 3, para as medidas de polarização, realizadas no intervalo de -0,25 V a 0,25 V, com velocidade de varredura de 2 mV/s, sendo assim possível obter o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e a resistência de polarização (R_p) das ligas metálicas estudadas. Os ensaios foram realizados em meios corrosivos de cloreto de sódio (NaCl) 0,1 mol/L. Como eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) em um valor de potencial constante. O potenciostato fez circular pelo contraeletrodo em direção ao eletrodo de trabalho uma corrente elétrica para que o potencial se mantivesse constante. Quando o eletrodo de trabalho passa por uma variação de potencial, essa diferença em relação ao potencial na fonte de tensão é detectada pelo potenciostato, que faz circular uma corrente elétrica entre o contraeletrodo e o eletrodo de trabalho e assim sucessivamente.

3.6.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Neste ensaio foi aplicada uma corrente alternada, em torno do valor de corrente de corrosão ou passivação determinadas pelas curvas de polarização. Aplicou-se como potencial inicial o potencial de corrosão, observado na polarização, com perturbação de amplitude igual a 10 mV numa faixa de frequência de 10 Hz a 10000 Hz. Esta análise foi realizada para as ligas que apresentaram as menores densidades de corrente de corrosão, em NaCl 0,1 mol/L.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados da otimização das condições de eletrodeposição das ligas Fe-W, Ni-W e Co-W, em função de eficiência de deposição. Em seguida serão apresentados os resultados obtidos por DRX, MEV, EDX e FTIR para as ligas. Serão também apresentados os ensaios de corrosão das ligas metálicas em meio NaCl 0,1 mol/L. Estudou-se o comportamento desses revestimentos por meio das curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.1. Especiação Metálica dos Banhos Eletrolíticos

O pH dos banhos eletrolíticos afeta o processo de eletrodeposição, bem como determina as diferentes espécies metálicas que podem existir nas soluções e a composição dos complexos dos metais a serem depositados. Esses complexos dependem das condições de pH, concentração e força iônica para se estabelecerem. Neste contexto, os diagramas químicos de especiação metálica, tem por objetivo determinar o pH dos banhos eletrolíticos para obtenção das ligas Fe-W, Ni-W e Co-W. O citrato é um agente complexante, que de acordo com o pH do banho forma diferentes tipos de complexos. O banho com o pH ótimo e a adição de citrato na concentração apropriada melhora a eficiência de deposição.

Como já mencionado de acordo com os diagramas de especiação da Figura 11, obtidos com o software Hydra e Medusa foi possível observar que, as espécies químicas Fe^{2+} são complexadas pelo citrato de amônio entre pH de 4 a 9,5, dentro da faixa de concentrações de sulfato de ferro utilizadas no banho.

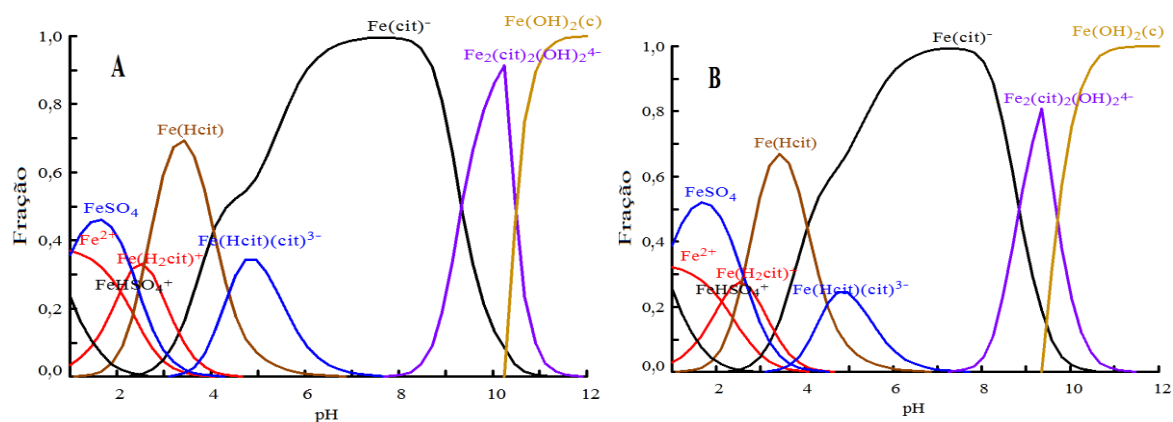


Figura 11. Espécies de ferro para as concentrações de (A) 0,01 mol/L e (B) 0,1 mol/L.

Na Figura 12 tem-se a distribuição das espécies metálicas de Ni, em função do pH e em solução aquosa. Com esses diagramas verificou-se que, as espécies químicas Ni^{2+} formam complexos com os ânions citrato na faixa de pH que vai de 4,5 a 7, para as concentrações de sulfato de níquel dos banhos.

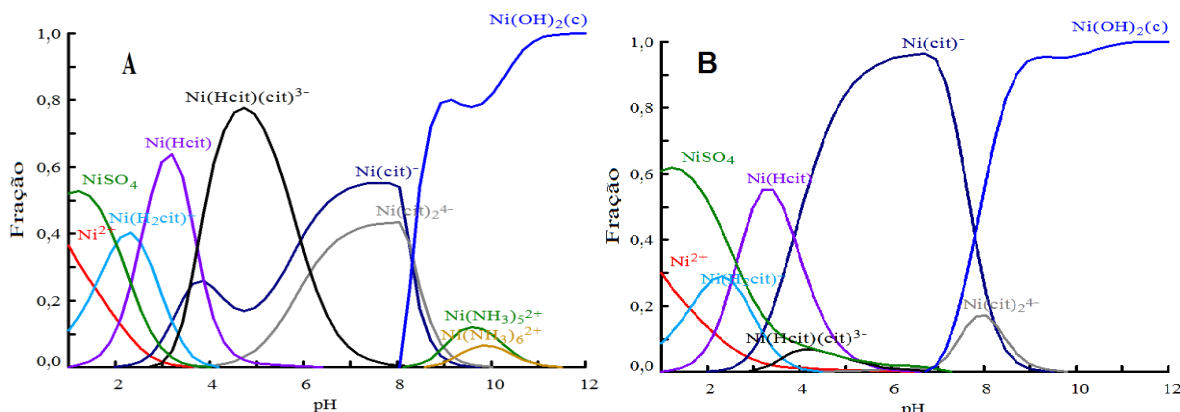


Figura 12. Espécies de Ni nas concentrações de (A) 0,1 mol/L e (B) 0,3 mol/L.

Com a maior concentração de níquel, 0,3 mol/L, o complexo obtido em torno do pH 6 é quase exclusivamente a forma Ni(cit)^- . A formação do complexo de níquel é importante, pois se acredita que é o precursor para deposição da liga de Ni-W.

Por outro lado, o complexo Co(cit)^- foi obtido em faixa próxima de pH em torno de 7, para as concentrações estudadas, como mostra a Figura 13.

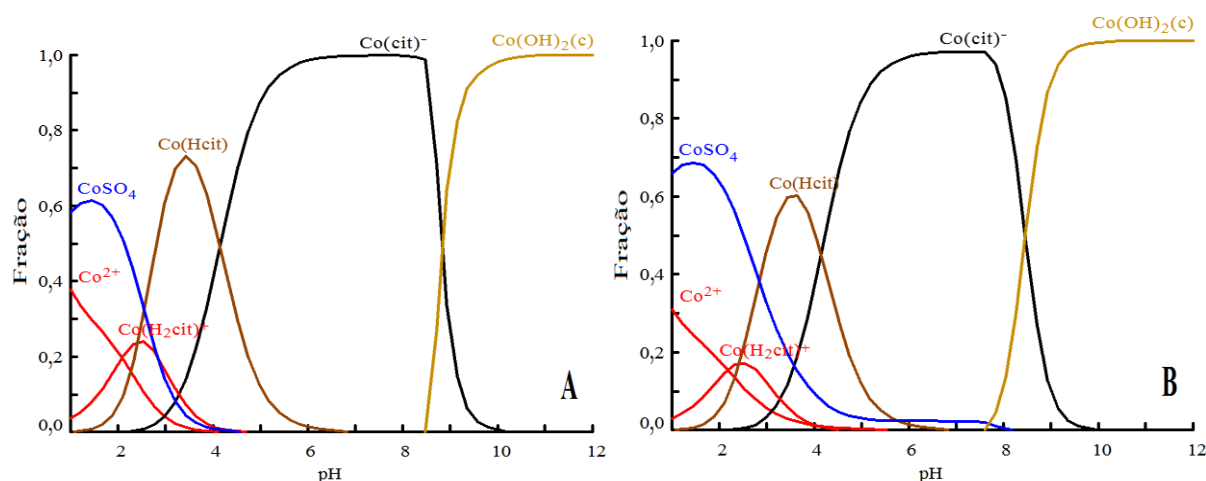


Figura 13. Espécies de cobalto nas concentrações de (A) 0,1 mol/L e (B) 0,3 mol/L.

As espécies químicas de W que surgem em cada banho eletrolítico e na faixa de pH entre 6 e 7 são de *para*-tungstato ácido, conforme a Figura 14.

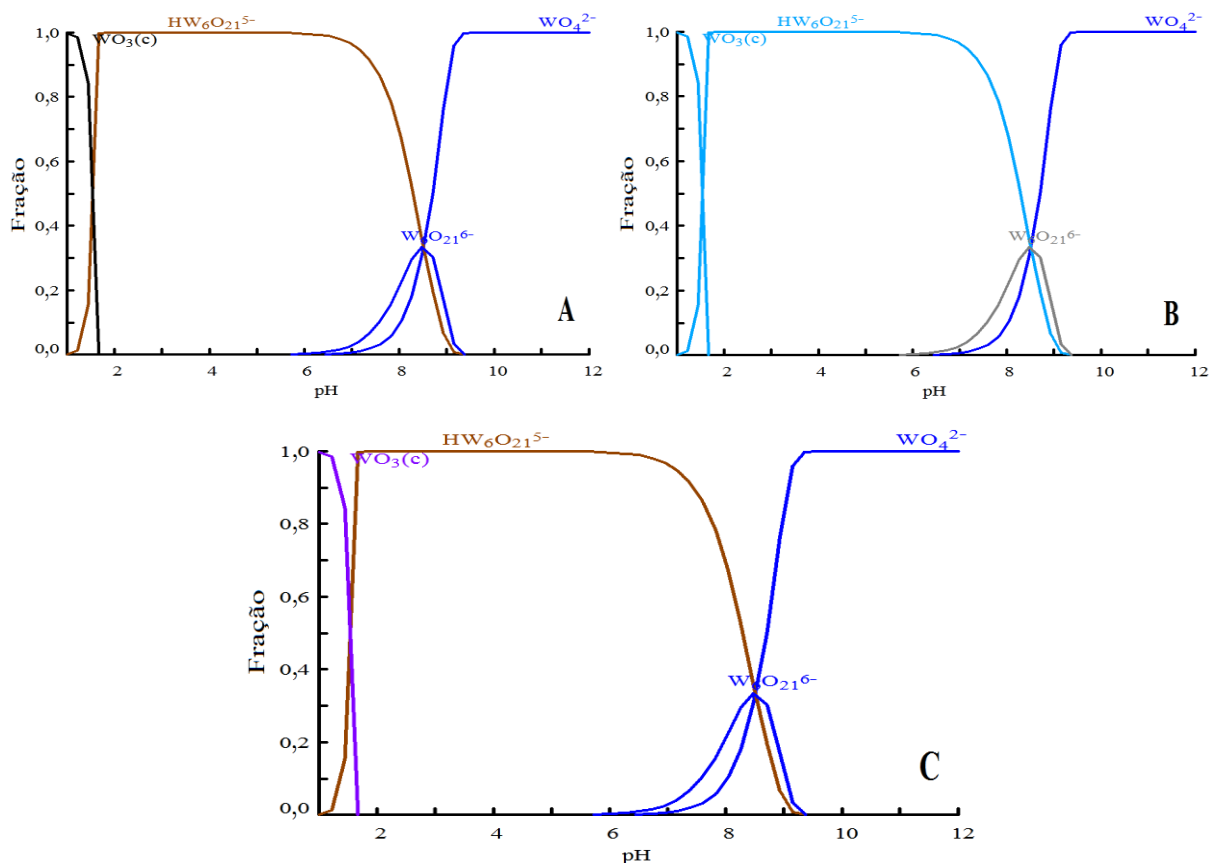


Figura 14. Espécies de tungstênio nos banhos de (A) Fe-W, (B) Ni-W e (C) Co-W.

No *para*-tungstato ácido, o tungstênio tem número de oxidação $+5/2$. Assim, com base nos dados de especiação metálica e dos números de oxidação dos metais, o pH utilizado nos banhos eletrolíticos foi o mesmo apresentado após a preparação de cada banho, sendo este valor em torno de 6.

O valor do pH ideal em torno de 6 também foi obtido no Trabalho realizado por Su, Liu e Huang, (2012). Neste estudo foi possível concluir que o agente complexante e o valor de pH do banho afetaram significativamente as propriedades dos revestimentos de Co-W e que o banho com pH 6 foi o mais favorável para melhorar as propriedades da liga Co-W.

Outro estudo realizado por Tsyntsar *et al.* (2013) notou que o teor de W em ligas de Co-W aumentou conforme o aumento do pH que foi utilizado entre 5 e 8 em uma faixa de densidade de corrente que variou de 3 a 40 mA/cm². Essa observação foi associada com o aumento da concentração do complexo $(\text{WO}_4)(\text{HCitr})\text{H}^4$ com o pH. A incorporação de maior teor de W nas ligas afeta a morfologia, microestrutura e a cristalinidade dos revestimentos.

4.2. Análise da Eficiência de Deposição de Fe-W

A partir da Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) foi possível à análise qualitativa e semiquantitativa dos metais presentes nos filmes metálicos, bem como da homogeneidade dos mesmos quanto a sua composição. A partir do conhecimento da composição em porcentagem dos metais presentes no revestimento foi possível calcular a quantidade de massa depositada de cada metal e posteriormente a eficiência de deposição para cada experimento. As análises de regressão dos dados experimentais foram analisadas utilizando o software Statistica 8.0 para estimar a eficiência de deposição das variáveis de entrada. E com isso otimizar os parametros utilizados na eletrodeposição. A Tabela 3 apresenta a eficiência de deposição nos ensaios de eletrodeposição e as massas de Ferro e Tungstênio determinadas por EDX em cada ensaio.

Tabela 3. Planejamento experimental 2³ fatorial da liga de Fe-W

Exp.	C _{Fe} (mol/L)	I (mA/cm ²)	T (°C)	m _{Fe} (g)	m _W (g)	ε (%)
1	0,01 (-1)	10 (-1)	25 (-1)	0,0044	0,004	9,65
2	0,1 (+1)	10 (-1)	25 (-1)	0,0234	0,0201	50,05
3	0,01 (-1)	50 (+1)	25 (-1)	0,0117	0,0237	7,99
4	0,1 (+1)	50 (+1)	25 (-1)	0,0933	0,0691	37,50
5	0,01 (-1)	10 (-1)	60 (+1)	0,004	0,0065	11,91
6	0,1 (+1)	10 (-1)	60 (+1)	0,0096	0,0061	18,19
7	0,01 (-1)	50 (+1)	60 (+1)	0,0159	0,0314	10,68
8	0,1 (+1)	50 (+1)	60 (+1)	0,0927	0,0615	35,69
9	0,055 (0)	30 (0)	42,5 (0)	0,0598	0,0442	40,02
10	0,055 (0)	30 (0)	42,5 (0)	0,0597	0,0441	39,95
11	0,055 (0)	30 (0)	42,5 (0)	0,0527	0,039	35,29

Analisando a Tabela 3, podemos observar que a quantidade de tungstênio presente nas ligas de Fe-W dos experimentos 3, 5 e 6 foi superior a quantidade de ferro, ou seja, a combinação das variáveis (C_{Fe}, T e I) que compõem esses 3 experimentos, teve influência na composição de massa de metais depositados, considerando que em todos os outros experimentos a concentração de ferro depositado no substrato foi maior que a concentração de tungstênio. O experimento 2, com temperatura 25°C, corrente 10 mA/cm² e concentração 0,3 mol/L resultou na maior eficiência de deposição 50,05%.

A Figura 15 apresenta o gráfico de Pareto com um nível de confiança 95% para o cálculo dos efeitos lineares principais e os efeitos de primeira ordem para valores absolutos. A magnitude de cada efeito é representada pelas barras e uma linha tracejada correspondente ao valor de p= 0,05, que indica o quanto deve ser grande o efeito para ter significado estatístico.

A análise do gráfico de Pareto, apresentado na Figura 15 sugere que a concentração de sulfato de ferro foi a variável que mais influenciou o processo, do ponto de vista da eficiência de deposição. De acordo com os dados mostrados pelo gráfico de Pareto a interação entre as variáveis, concentração de sulfato de ferro e temperatura, foi a que mais influenciou este processo.

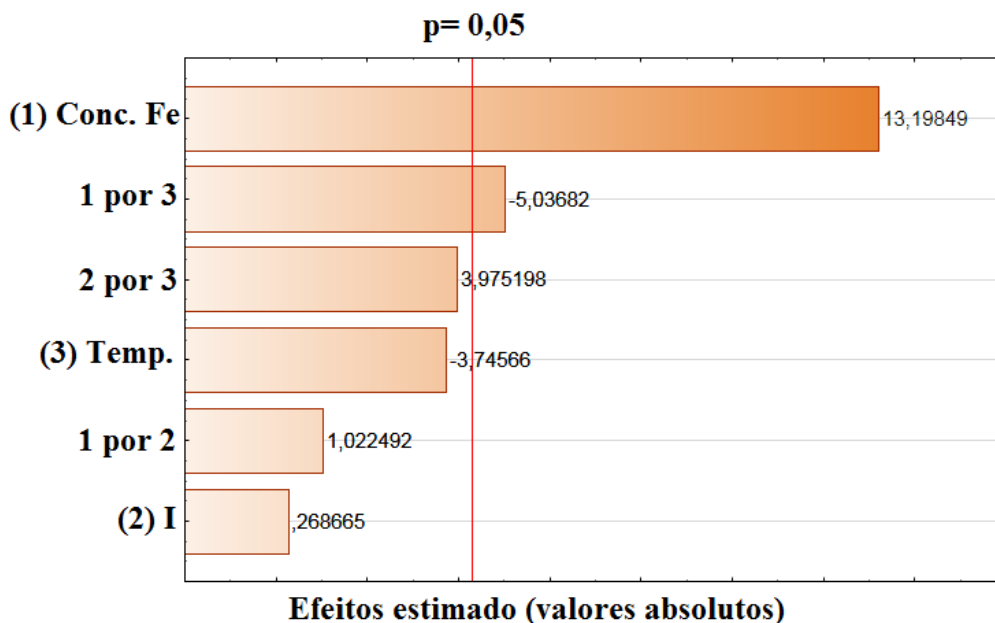


Figura 15. Efeitos das variáveis sobre a eficiência de deposição de Fe-W.

A eficiência de deposição pode ser estimada pela Equação 15 com um nível de confiança de 95% , e coeficiente de regressão (R^2) de 0,7187, o que significa que 71,87% de variação em torno da média pode ser calculada pela Equação 15.

$$\varepsilon = 26,99 + 12,65 \cdot C_{Fe} - 4,82 \cdot C_{Fe} \cdot T \quad (15)$$

sendo C_{Fe} a concentração de ferro em mol/L e T a temperatura do banho em °C.

Pelo gráfico da Figura 16, pode-se verificar que o modelo estatístico (linha reta) não se ajustou aos valores observados experimentalmente.

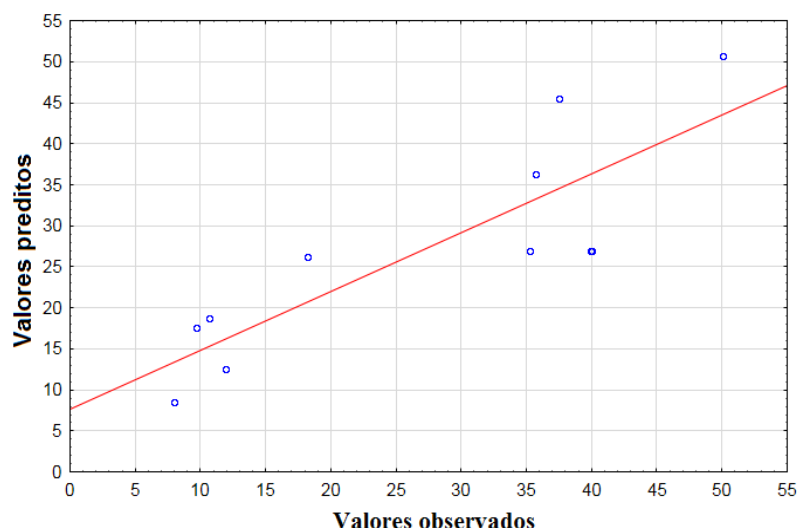


Figura 16. Gráfico da relação entre as eficiências obtidas e as previstas da liga de Fe-W.

O modelo linear parece ser estaticamente não significativo de acordo com a variância e a análise de regressão. Devido a sua falta de significância estatística os resultados podem ser analisados em termo de tendência de interação, de acordo com os dados ANOVA da Tabela 4.

Tabela 4. Resultados da ANOVA para eficiência de deposição da liga de Fe-W

Fontes	Soma Quadratica	Grau de liberdade	F	P
Concentração Sulfato de Ferro (1)	1280,180	1	174,2002	0,005692
Densidades de corrente (2)	0,530	1	0,0722	0,813363
Temperatura (3)	103,105	1	14,0300	0,064461
Interação entre 1 e 2	7,683	1	1,0455	0,414089
Interação entre 1 e 3	186,438	1	25,3695	0,037230
Interação entre 2 e 3	116,129	1	15,8022	0,057846

Na Figura 17 está apresentado o comportamento da eficiência de deposição com relação às concentrações de FeSO_4 e temperaturas avaliadas. Foi observado que com o aumento da concentração do FeSO_4 e o aumento da temperatura foram obtidos os maiores valores de eficiência de deposição.

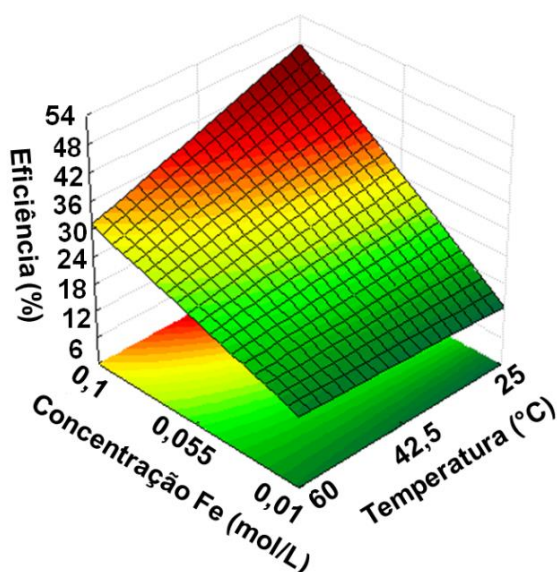


Figura 17. Superfície de resposta para eficiência de deposição de Fe-W em função da concentração de FeSO₄ e temperatura (°C).

4.3. Análise da Eficiência de Deposição de Ni-W

Com o conhecimento da quantidade em massa dos metais depositados no substrato de cobre foi possível realizar o cálculo da eficiência de deposição. Os resultados da eficiência de deposição obtidos para o planejamento experimental 2³ utilizado no banho eletrolítico preparado no laboratório são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Matriz de planejamento experimental 2³ da liga de Ni-W

Exp.	C _{Ni} (mol/L)	I (mA/cm ²)	T (°C)	m _{Ni} (g)	m _W (g)	ε (%)
1	0,1 (-1)	10 (-1)	25 (-1)	0,012	0,008	22,24
2	0,3 (+1)	10 (-1)	25 (-1)	0,016	0,006	24,49
3	0,1 (-1)	50 (+1)	25 (-1)	0,071	0,044	25,84
4	0,3 (+1)	50 (+1)	25 (-1)	0,105	0,039	32,55
5	0,1 (-1)	10 (-1)	60 (+1)	0,006	0,004	10,56
6	0,3 (+1)	10 (-1)	60 (+1)	0,03	0,011	46,16
7	0,1 (-1)	50 (+1)	60 (+1)	0,047	0,029	17,14
8	0,3 (+1)	50 (+1)	60 (+1)	0,166	0,061	51,40
9	0,2 (0)	30 (0)	42,5 (0)	0,065	0,031	35,85
10	0,2 (0)	30 (0)	42,5 (0)	0,056	0,026	30,71
11	0,2 (0)	30 (0)	42,5 (0)	0,053	0,025	29,06

Observou-se que com o maior valor da densidade de corrente, da temperatura do banho e da concentração de sulfato de níquel a eficiência de deposição foi a mais elevada. O teor de níquel depositado foi maior nos experimentos 4 e 8 que possuem maior concentração de sulfato de níquel e densidade de corrente. Assim como observado no trabalho realizado por Chitharanjan Hegde *et al.* (2010) à medida que a densidade de corrente aumenta, a

concentração do metal do grupo ferro e a espessura do revestimento aumentam. Porém o aumento da densidade de corrente pode ocasionar aumento na liberação de hidrogênio e consequentemente aumento de microfissuras, pois quando o gás hidrogênio é formado no cátodo e a microbolha adere à superfície, podem ocorrer microfissuras que podem prejudicar a resistência à corrosão. Esse comportamento também foi observado no trabalho realizado por Ghaferi *et al.* (2015). A Figura 18 mostra o gráfico de Pareto com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares principais e de primeira ordem para valores absolutos.

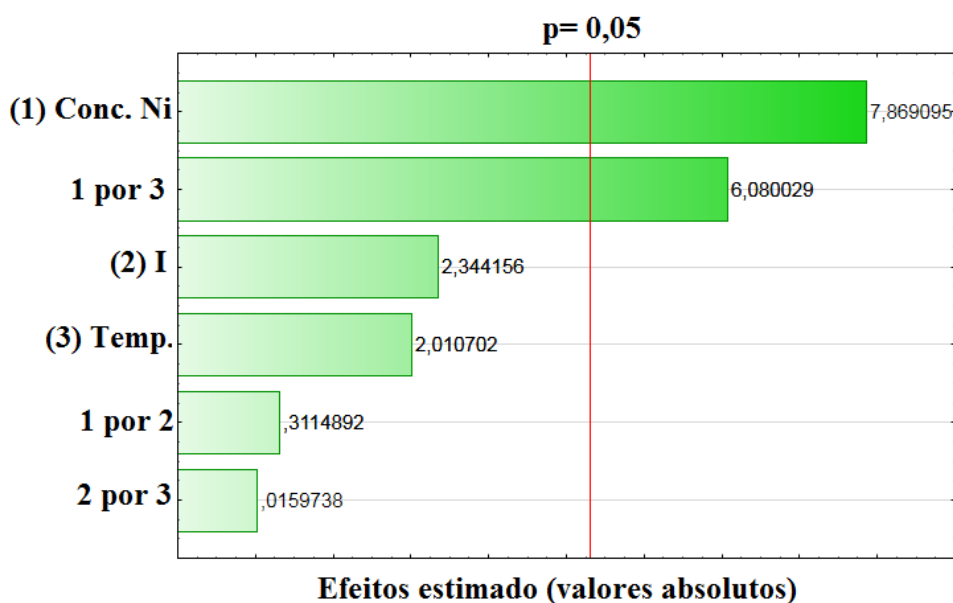


Figura 18. Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial para a liga de Ni-W.

A eficiência de deposição pode ser estimada com o nível de confiança de 95%, e coeficiente de regressão (R^2) de 0,9646, o que significa que 96,46 % de variação em torno da média pode ser calculada pela Equação 16. As variáveis, concentração de sulfato de níquel e temperatura foram as variáveis que mais influenciaram sobre a eficiência de deposição.

$$\varepsilon = 26,63 + 9,85 \cdot C_{Ni} + 7,61 \cdot C_{Ni} \cdot T \quad (16)$$

em que, C_{Ni} é a concentração de níquel em mol / L , e T é a temperatura do banho em °C.

A qualidade do ajuste pode ser verificada pelo gráfico de valores observados versus valores preditos. Quanto mais os dados se ajustam à reta identidade, melhor é a qualidade do ajuste. O modelo possui boa qualidade de ajuste, como mostrado a seguir na Figura 19.

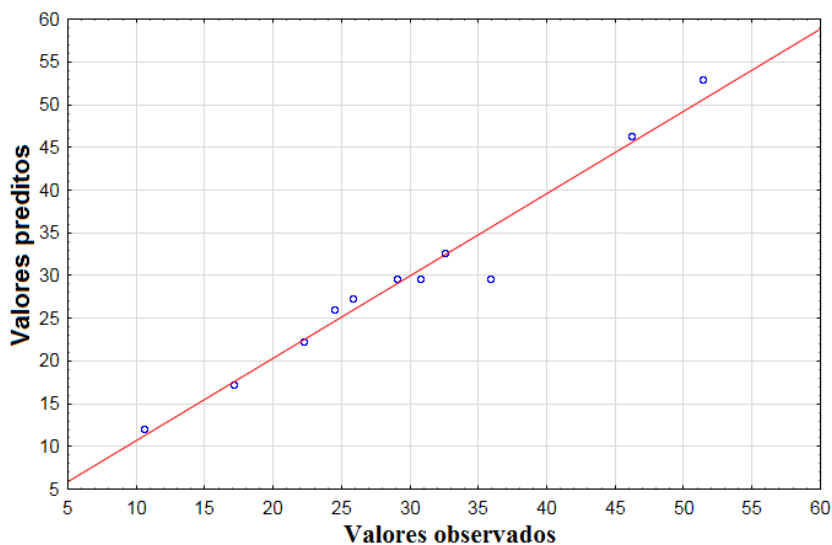


Figura 19. Gráfico da relação entre as eficiências obtidas e as previstas da liga de Ni-W.

Os pontos experimentais da Figura 19 apresentam linearidade satisfatória fundamental para verificar se o modelo dado é apropriado para prever o conjunto de dados. Admitindo-se que os erros seguem uma distribuição normal, o modelo da Equação 16 revela-se adequado. A avaliação estatística do modelo foi determinada pelo teste de Fisher para a análise de variância, apresentados na Tabela 6, onde os resultados da ANOVA indicam que tanto a concentração de sulfato de níquel (C_{Ni}), e a sua interação com a temperatura (T) são estatisticamente significativa, com um nível de confiança de 95%.

Tabela 6. Resultados da ANOVA para eficiência de deposição da liga de Ni-W

Fontes	Soma Quadrática	Grau de liberdade	F	p
Concentração Sulfato de Níquel (1)	776,574	1	61,92265	0,015768
Densidades de corrente (2)	68,914	1	5,49507	0,143753
Temperatura (3)	50,702	1	4,04292	0,182054
Interação entre 1 e 2	1,217	1	0,09703	0,784899
Interação entre 1 e 3	463,601	1	36,96675	0,026000
Interação entre 2 e 3	0,003	1	0,00026	0,988705

A Figura 20 é uma superfície de resposta para eficiência de deposição, como resultado da interação entre a concentração de níquel e temperatura do banho. À medida que aumentam a concentração de níquel e a temperatura do banho, maior é a eficiência de deposição do processo. Sendo assim, um indicio que o aumento da temperatura proporciona menor hidratação dos íons metálicos oxidados e, portanto, facilita o transporte da massa de níquel para ser depositado, aumenta o número de transporte, a condutância e, consequentemente, a eficiência de deposição, conforme foi observado por Santana *et al.*(2006).

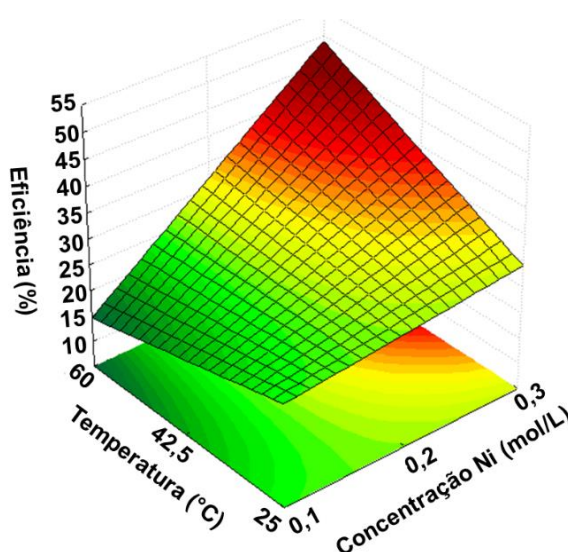


Figura 20. Superfície de resposta para eficiência de deposição de Ni-W em função da concentração de NiSO_4 e da temperatura em pH 6.

4.4. Análise da Eficiência de Deposição de Co-W

Na Tabela 7 está apresentada a matriz do planejamento utilizado no processo de aperfeiçoamento dos parâmetros do banho do sistema de eletrodeposição para as ligas de Co-W. Os resultados da eficiência de deposição foram inseridos na matriz de planejamento.

Tabela 7. Planejamento experimental 2^3 fatorial da liga Co-W

Exp.	C_{Co} (mol/L)	I (mA/cm ²)	T (°C)	m_{Co} (g)	m_{W} (g)	ϵ (%)
1	0,1 (-1)	10 (-1)	25 (-1)	0,0445	0,01976	72,19
2	0,3 (+1)	10 (-1)	25 (-1)	0,0573	0,0132	86,61
3	0,1 (-1)	50 (+1)	25 (-1)	0,1153	0,0835	44,47
4	0,3 (+1)	50 (+1)	25 (-1)	0,2991	0,0649	82,20
5	0,1 (-1)	10 (-1)	60 (+1)	0,0394	0,01598	62,26
6	0,3 (+1)	10 (-1)	60 (+1)	0,0564	0,0149	82,15
7	0,1 (-1)	50 (+1)	60 (+1)	0,1335	0,0972	51,61
8	0,3 (+1)	50 (+1)	60 (+1)	0,2789	0,0773	80,32
9	0,2 (0)	30 (0)	42,5 (0)	0,1432	0,0569	75,01
10	0,2 (0)	30 (0)	42,5 (0)	0,1552	0,0668	83,16
11	0,2 (0)	30 (0)	42,5 (0)	0,1555	0,0633	82,00

Analisando a Tabela 7, podemos observar que as quantidades de cobalto presentes nos depósitos foram superiores as quantidades de tungstênio, independente do experimento. O experimento 2, com temperatura 25°C, corrente 10 mA/cm² e concentração de cobalto 0,3 mol/L resultou a maior eficiência de deposição 86,61%. A Figura 21 mostra o gráfico de Pareto com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares principais e os efeitos de primeira ordem para valores absolutos.

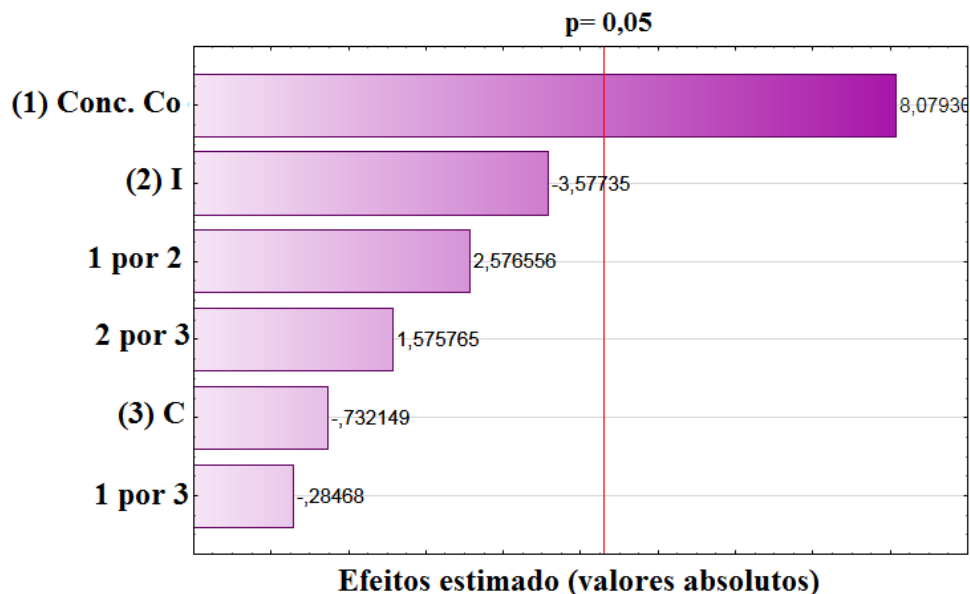


Figura 21. Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial para liga de Co-W.

Para valores de p menores que 0,05 (95% confiança) o modelo representado pela Equação 17 é considerado estatisticamente significativo.

$$\varepsilon = 72,90 + 12,59 \cdot C_{Co} \quad (17)$$

em que, C_{Co} é a concentração de cobalto em mol/.

A variância e análise de regressão demonstram a significância estatística do modelo referente a ambas às respostas, justificando o uso de um modelo linear para a análise estatística. A análise de regressão dos dados experimentais mostrou que a concentração de sulfato de cobalto foi a variável que mais influenciou na eficiência de deposição. A análise de variância (ANOVA) foi realizada com um nível de confiança de 95% para $p < 0,05$. Os resultados da ANOVA listados na Tabela 8 demonstram que o modelo é estatisticamente significativo e preditivo para $p < 0,05$, como mostra a Figura 22.

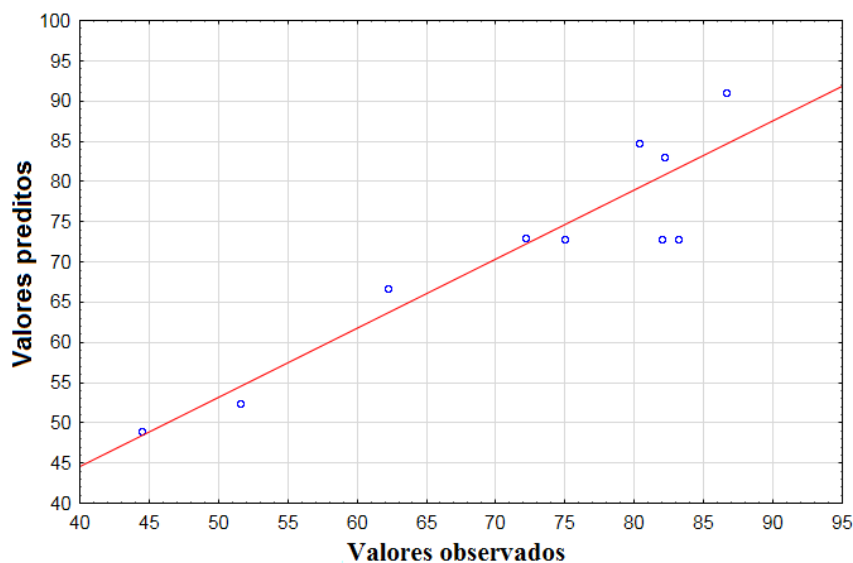


Figura 22. Gráfico da relação entre os rendimentos de deposição obtidos e os previstos para a liga Co-W.

Verificou-se que a concentração de sulfato de cobalto foi a variável de entrada que mais influenciou estatisticamente o processo. O estudo do efeito da concentração de sulfato de cobalto com relação à eficiência de deposição foi avaliado para a faixa de concentrações apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados da ANOVA para eficiência de deposição da liga Co-W

Fontes	Soma Quadrática	Grau de liberdade	F	p
Concentração Sulfato de Cobalto (1)	1268,8203	1	65,2751	0,0149
Densidades de corrente (2)	248,7565	1	12,7974	0,0700
Temperatura (3)	10,419612500	1	0,5360	0,5402
Interação entre 1 e 2	129,0421	1	6,6386	0,1233
Interação entre 1 e 3	1,5753	1	0,0810	0,8026
Interação entre 2 e 3	48,2653	1	2,4830	0,2557

Na Figura 23 está apresentado o comportamento da eficiência de deposição com relação às concentrações de CoSO_4 e temperaturas avaliadas. Foi observado que com o aumento da concentração do CoSO_4 e com os menores valores de densidade de corrente foram obtidos os maiores valores de eficiência de deposição. O valor otimizado encontrado foi de 0,3 mol/L.

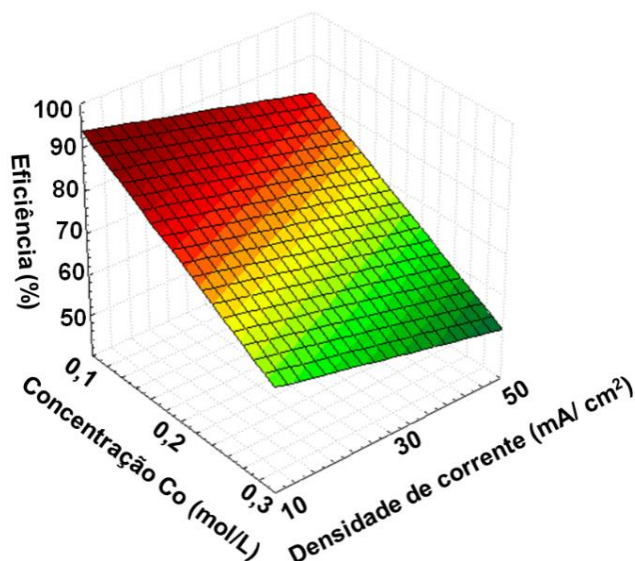


Figura 23. Superfície de resposta para eficiência de deposição de Co-W em função da densidade de corrente e da temperatura em pH 6.

4.5. Caracterização das Ligas de Tungstênio

4.5.1 Análise da homogeneidade das ligas

A técnica Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) permitiu uma análise qualitativa e semi-quantitativa dos metais presentes nos filmes, bem como da homogeneidade dos mesmos quanto a sua composição.

As composições químicas das ligas foram determinadas em três diferentes regiões das amostras, centro, borda e entre o centro e a borda da placa. Nas Tabelas 9, 10 e 11 estão as porcentagens dos metais presentes nas ligas de Fe-W, Ni-W e Co-W, respectivamente.

Tabela 9. Análise química da liga metálica de Fe-W

Experimentos	Regiões Analisadas					
	Centro		Entre centro e a borda		Borda	
	Fe (at%)	W (at%)	Fe (at%)	W (at%)	Fe (at%)	W (at%)
1	53,29	46,71	51,75	48,25	51,52	48,48
3	32,76	67,24	34,03	65,97	32,23	67,77
4	55,15	44,85	58,73	41,27	58,52	41,48
5	38,5	61,5	38,27	61,73	38,92	61,08
6	61,95	38,05	60,64	39,36	60,43	39,57
7	34,21	65,79	32,1	67,9	34,81	65,19
8	61,5	38,5	58,83	41,17	59,99	40,01

Devido à falta de aderência das ligas metálicas nas amostras 2, 9, 10 e 11 de Fe-W, não foram realizados os testes de EDX nas mesmas.

Tabela 10. Composição química da liga de Ni-W em diferentes regiões das amostras

Experimentos	Regiões Analisadas					
	Centro		Entre o centro e a borda		Borda	
	Ni (at%)	W (at%)	Ni (at%)	W (at%)	Ni (at%)	W (at%)
1	62,48	37,52	60,75	39,24	61,56	38,44
2	74,47	25,53	71,86	28,14	72,93	27,06
3	62,19	29,93	58,76	32,75	60,24	39,74
4	79,76	20,24	77,58	22,42	78,62	21,38
5	53,76	46,24	77,58	22,42	67,66	31,98
6	75,37	24,63	59,19	23,54	68,48	25,77
7	54,04	45,96	57,85	42,15	52,98	47,02
8	87,22	12,78	85,36	14,64	83,77	16,23
9	68,6	31,4	69,8	30,2	69,25	30,75
10	67,88	32,12	72,95	27,05	71,72	28,28
11	72,77	27,23	73,46	26,54	72,02	27,98

Tabela 11. Porcentagens dos metais nas amostras da liga de Co-W

Experimentos	Regiões Analisadas					
	Centro		Entre o centro e a borda		Borda	
	Co (at%)	W (at%)	Co (at%)	W (at%)	Co (at%)	W (at%)
1	68,88	31,13	69,65	30,35	69,25	30,74
2	81,91	18,09	84,43	17,57	83,17	17,83
3	56,74	43,26	59,22	40,78	57,98	42,02
4	80,25	19,21	82,58	17,03	82,45	17,01
5	68,19	28,73	69,17	27,74	69,43	27,38
6	78,34	21,67	79,69	20,3	79,00	20,97
7	55,45	42,78	57,91	40,32	57,07	40,95
8	71,13	27,8	80,25	18,25	80,82	18,3
9	68,7	30,12	70,25	28,25	72,49	26,1
10	64,08	34,87	70,88	27,76	72,13	26,6
11	68,7	30,3	69,03	29,86	73,23	25,8

Analisando as Tabelas 9, 10 e 11, pode-se observar que para uma mesma amostra os valores obtidos em cada região não apresentam diferenças consideráveis, ou seja, os materiais se mostraram com composições uniformes em toda extensão das amostras, o que indica que a distribuição de corrente elétrica também foi uniforme, não ocorrendo efeito de borda.

4.5.2. Cristalinidade das Ligas Metálicas

As estruturas amorfas são formadas por arranjos atômicos aleatórios e sem simetria ou ordenação de longo alcance. Uma classe de materiais sólidos que apresenta estrutura amorfa e destaca-se pelo interesse tecnológico que desperta, são os “metais amorfos”, estes exibem algumas características bastante diferenciadas. Como são constituídos por elementos metálicos, os metais amorfos são ligados entre si por ligações metálicas e, portanto, apresentam elevadas condutividades elétrica e térmica, bem como são dúcteis; geralmente, mostram qualidades particulares como facilidade de magnetização, elevada dureza, alta tenacidade, resistência à corrosão e expansão térmica reduzida; em relação às propriedades químicas, vale destacar que a isenção de defeitos estruturais, como contornos de grãos, discordâncias, precipitados e segregações, resultam em um material com comportamento químico bastante diferenciado dos metais cristalinos. Quando constituídos por elementos adequados, os metais vítreos apresentam resistência à corrosão ideal (ASKELAND, 2003). Como as ligas amorfas em geral são mais resistentes à corrosão que ligas cristalinas, os resultados das análises de DRX visam determinar, para as ligas depositadas, a relação entre essas características e a resistência à corrosão. Assim, foram realizadas análises de DRX das ligas metálicas de Fe-W, Ni-W e Co-W, que apresentaram maior eficiência de deposição, brilho e aderência.

Na Figura 24 é possível observar a faixa de ângulos de difração que contém halo de difração de maior intensidade da liga metálica de Fe-W, esse resultado é similar ao obtido no trabalho de Santana *et al.* (2007) e caracteriza essa liga metálica como amorfa. θ

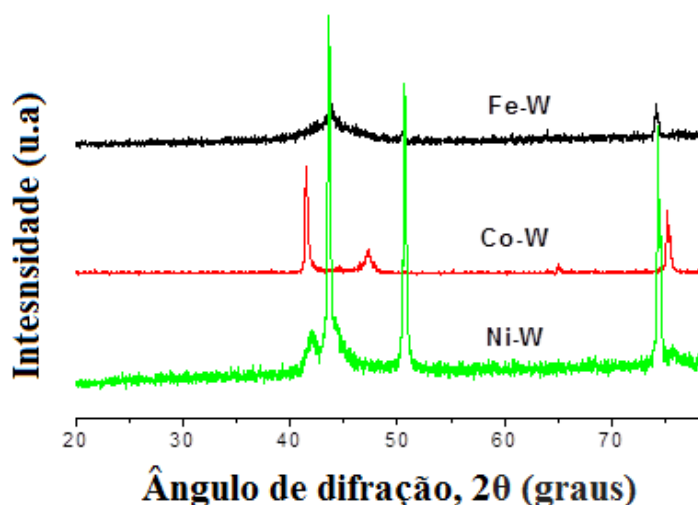


Figura 24. Espectros de difração de Raios X das ligas metálicas.

Para a liga metálica de Ni-W observaram-se dois picos que estão em 42° e 50° , confirmando que o substrato de cobre foi revestido por liga de Ni-W e que esta é cristalina, enfatizando que a liga obtida é do tipo homogênea substitucional, isto é o que tungstênio é capaz de substituir o níquel na rede cristalina, resultado similar foi encontrado no trabalho de Gómez *et al.* (2001). Os difratogramas sugerem que as amostras das ligas de Ni-W assim com as amostras das ligas de Co-W são cristalinas, sendo a liga de Ni-W altamente cristalina.

Considerando a cristalinidade da liga de Co-W e os raios atômicos desses elementos que compõe as ligas, têm-se ligas metálicas homogêneas substitucionais, nas quais o tungstênio é capaz de substituir átomos de cobalto.

4.5.3. Pureza dos Revestimentos

Espécies orgânicas, como citratos e carbonatos podem ser geradas em reações secundárias durante o processo de eletrodeposição. A presença desses elementos pode deixar o material suscetível à oxidação, causar instabilidade e comprometer a qualidade do revestimento.

A Figura 25 apresenta o resultado de FTIR das ligas de Fe-W, Ni-W e Co-W, evidenciando a ausência de picos e ou bandas, característicos de vibrações, estiramentos ou deformações angulares das ligações químicas de outras espécies que poderiam ter sido depositadas como impurezas nas ligas metálicas. Destaca-se assim, por meio dessa análise, a pureza dos revestimentos, que não apresentaram nem sequer vibrações, estiramentos ou deformações angulares das ligações O-H de possíveis moléculas de água de cristalização.

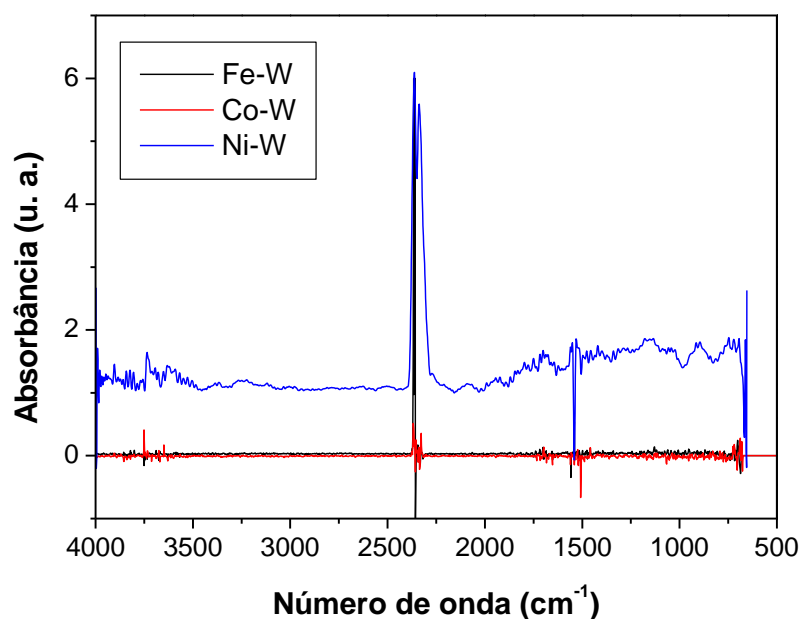


Figura 25. Ruídos das análises de FTIR para as ligas metálicas.

4.5.4. Morfologia

Na Figura 26 tem-se as imagens obtidas no MEV, para as ligas metálicas de Fe-W, com ampliação de 1.500 vezes dos experimentos 1 e 2. No experimento 2 a concentração de sulfato de ferro foi de 0,1 mol/L e foi esse o experimento que obteve maior eficiência de deposição com massas de 0,0201 g de W e 0,0234 g de Fe. A única condição operacional do experimento 1 que difere do experimento 2 é a concentração de sulfato de ferro de 0,01 mol/L, sendo em massa composta de 0,04 g de W e 0,0044 g Fe. De acordo com essas micrografias é possível observar na imagem da camada do experimento 2 a presença de uma pequena trinca, identificada por um círculo vermelho, além de nódulos no revestimento, que podem ter sido originados pela superposição de camadas de liga. Como os átomos de W possuem raios atômicos maiores que os átomos de ferro, isto gera deformações no retículo, que durante o processo de eletrodeposição promovem a formação de trincas.

As trincas também podem comprometer seu desempenho de proteção contra corrosão, pois estas permitirão a passagem do meio corrosivo até o substrato e pode funcionar como eletrólito. Na camada obtida no experimento 1 realizado nas mesmas condições, porém com menor massa de sulfato de ferro teve como consequência menor indução de deposição do metal W é possível analisar a micrografia sem a presença visível de nódulos representativos da deposição de tungstênio. Essas características são comprovadas pela baixa quantidade de massa depositadas dos metais.

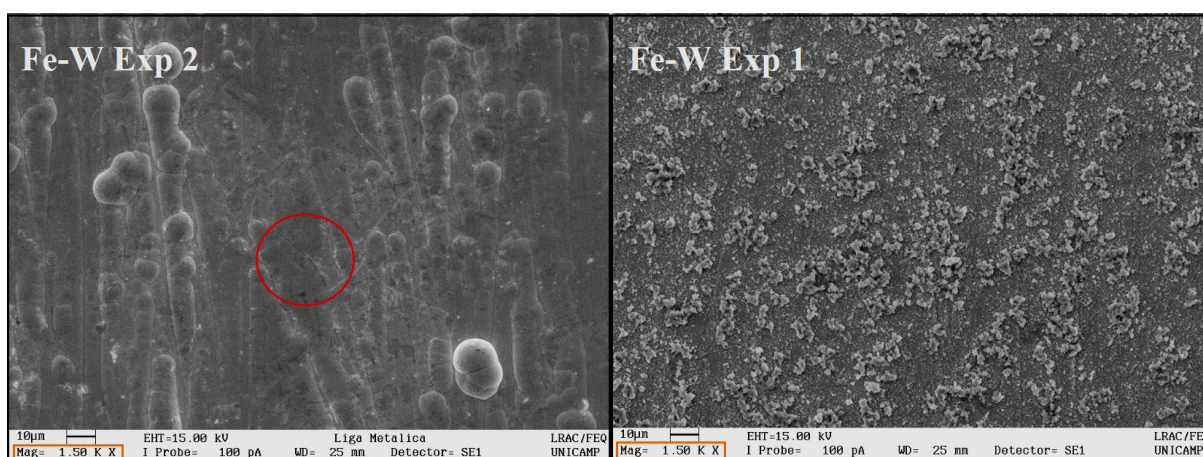


Figura 26. Micrografia dos depósitos de Fe-W.

A Figura 27 apresenta as micrografias das ligas de Ni-W depositadas no experimento 1, com menor densidade de corrente (10 mA/cm^2), como consequência com um dos menores valores de deposição de tungstênio (0,008 g) e do experimento 8 com maior densidade de

corrente (50 mA/cm^2) como consequência a amostra com maior deposição de tungstênio (0,061 g). Ambas as imagens possuem ampliações de 1500 vezes.

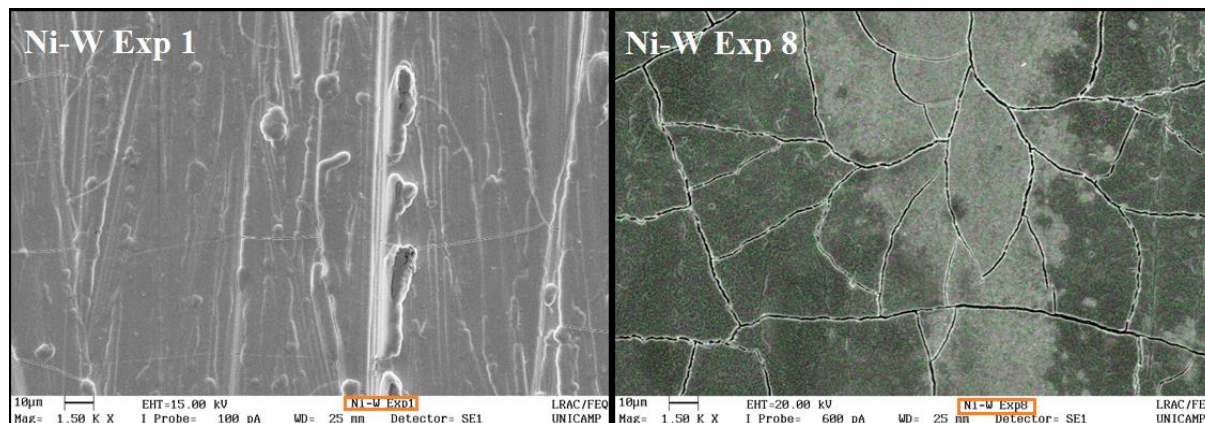


Figura 27. Micrografias dos revestimentos de Ni-W.

Na Figura 27, o experimento 1 com menor densidade de corrente (10 mA/cm^2) apresentou um número menor de microfissuras, quando comparado com o experimento 8, que foi realizado com maior densidade de corrente (50 mA/cm^2). Esses resultados são similares aos dos trabalhos realizados por Ghaferi *et al.* (2015), que concluíram que quanto menor a densidade de corrente elétrica mais uniformes são as superfícies obtidas.

Na Figura 28 as micrografias das ligas de Co-W possuem ampliações de 1500 vezes. No experimento 2, realizado com menor densidade de corrente (10 mA/cm^2) foi depositada a menor massa de tungstênio (0,0132 g), já no experimento 7 a maior densidade de corrente utilizada (50 mA/cm^2) contribuiu para a amostra com maior massa de tungstênio (0,0972 g).

O aumento do teor de tungstênio nas ligas de Co-W resulta o aumento no tamanho dos grãos. Pela Figura 30 é possível observar que os tamanhos dos grãos da camada obtida no experimento 7 são maiores que os do experimento 2. Esse comportamento é inverso o reportado por Tsyntsar *et al.* (2012).

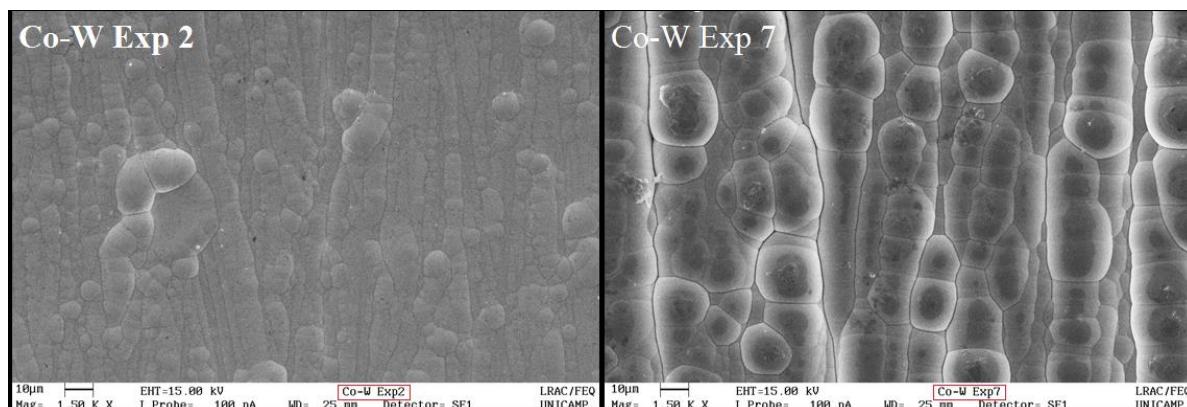


Figura 28. Micrografias das ligas de Co-W.

4.6. Remoção de Ni de um Efluente Real

De acordo com o planejamento experimental, a eletrodeposição de Ni-W foi mais eficiente nas condições de densidade de corrente 50 mA/cm^2 , temperatura 60°C e concentração de sulfato de níquel $0,3 \text{ mol/L}$. Assim, o teste de remoção de níquel de um efluente da galvanoplastia, por eletrodeposição, foi realizado nessas condições. Pela análise de absorção atômica a concentração de níquel total no efluente foi de $0,256 \text{ mol/L}$. O tungstato de sódio foi adicionado ao banho na concentração de $0,05 \text{ mol/L}$, máxima solubilidade permitida pelo efluente fornecido pela indústria. O pH medido no efluente de níquel contendo o tungstato de sódio foi 6,0 sendo este exatamente igual ao pH do banho sintético preparado em laboratório.

A Figura 29 descreve o decaimento exponencial da quantidade de níquel no efluente eletrolítico e o aumento de níquel na liga. A remoção de níquel teve a duração de 300 minutos. A 20 minutos foi retirado uma alíquota do banho eletrolítico e posteriormente foi analisado na absorção atômica e o substrato de cobre foi pesado a cada 20 minutos até a massa depositada de liga metálica ficar constante. O rendimento *farádico* para este ensaio foi de 89,9% e a liga metálica apresentou brilho e aderência. A razão entre a massa de níquel na liga, aos 300 minutos de ensaio, e a massa de níquel inicial do efluente, forneceu uma porcentagem de remoção de níquel de 36,78%.

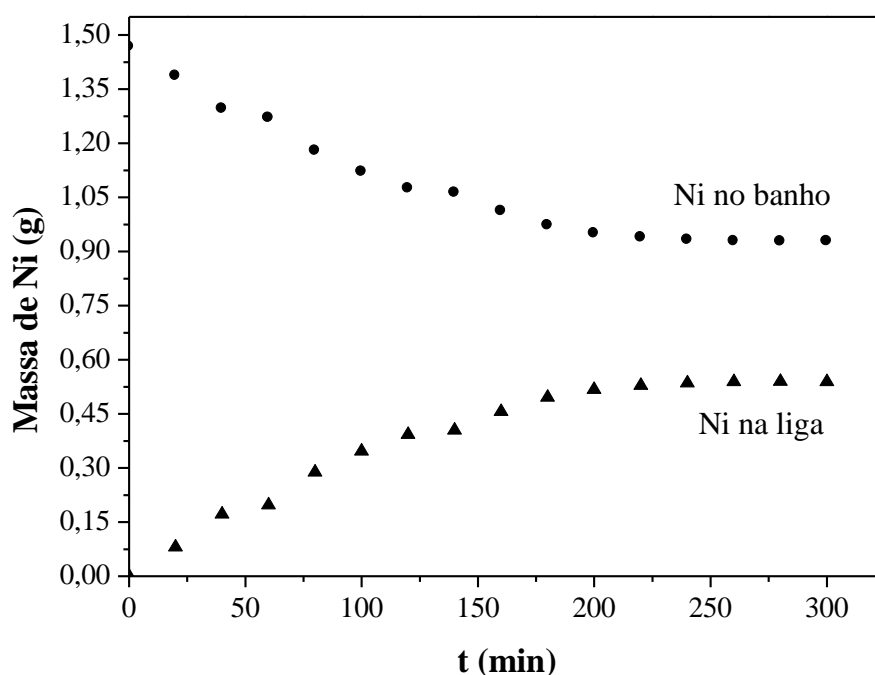


Figura 29. Remoção de Ni de um efluente real.

4.7. Comparação entre as Ligas Fe-W, Ni-W e Co-W

Várias pesquisas estão em concordância em relação aos parâmetros operacionais de obtenção das ligas M-W (M pode ser Ni, Co ou Fe) pelo processo de eletrodeposição, e diversos trabalhos mostram que algumas destas ligas podem apresentar resistência à corrosão, dureza e estabilidade térmica superiores a alguns revestimentos, como por exemplo, o revestimento de cromo (BROOMAN, 2004; BRENNER, 1963). Entretanto, a maioria das publicações está restrita ao estudo sistemático de otimização dos parâmetros de obtenção de um único sistema de liga com determinadas características desejadas. Existe a necessidade de realização de trabalhos com diferentes sistemas, como Fe-W, Ni-W e Co-W, obtidos a partir de eletrólitos com as mesmas relações de concentração de seus constituintes e nas mesmas condições operacionais de eletrodeposição.

A partir desse estudo é possível comparar as ligas e determinar entre elas qual alcançou a maior eficiência de deposição com os parâmetros operacionais otimizados. A Figura 30 apresenta as maiores eficiências de deposição das ligas em percentagem. As ligas de Fe-W e Co-W obtiveram maior porcentagem de deposição nas condições de densidade de corrente de 10 mA/cm^2 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A liga de Ni-W difere das demais ligas, pois alcançou a maior eficiência de deposição nas condições de 50 mA/cm^2 e temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$. A liga de cobalto apresentou a maior eficiência de deposição, foi também a liga com melhor aspecto, homogênea e bem aderida.

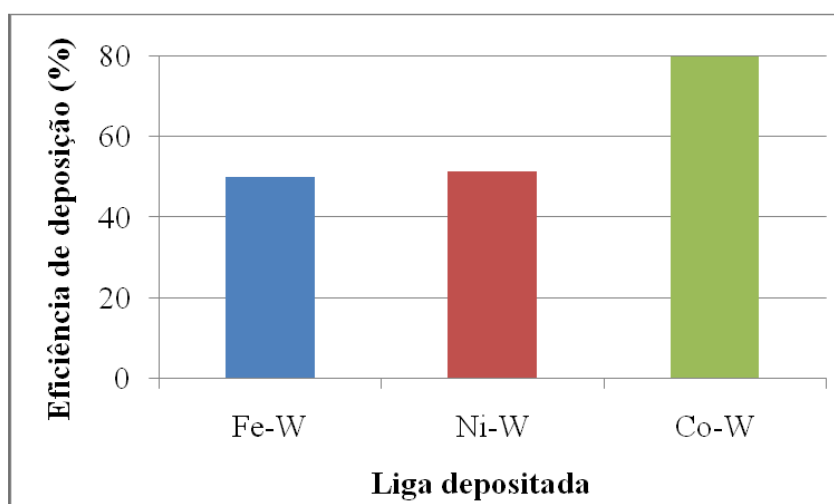


Figura 30. Gráfico comparativo entre as eficiências de deposição das ligas.

4.8. Densidades de Corrente de Corrosão e Resistência à Polarização da Liga de Fe-W

A Figura 31 a seguir mostra as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas em NaCl 0,1 mol/L. A partir das curvas foi possível realizar a extrapolação de Tafel e calcular a resistência à polarização R_p .

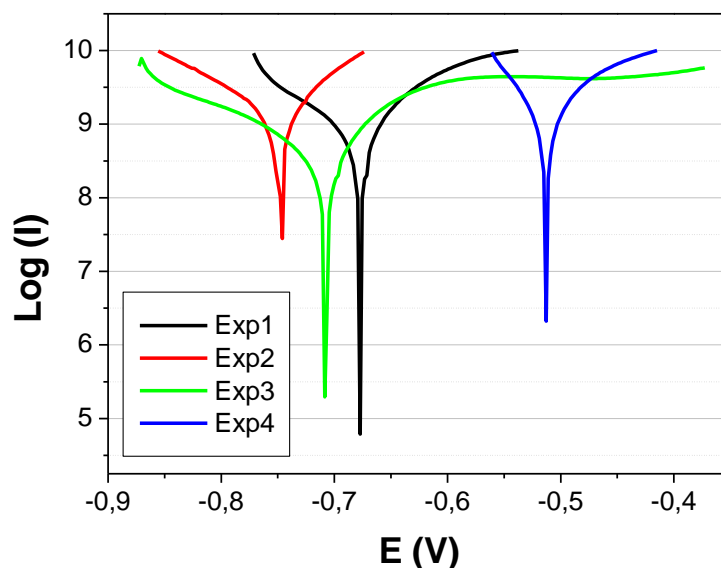


Figura 31. Curvas de polarização para os revestimentos de Fe-W.

Na Tabela 12 estão sumarizadas as densidades de corrente de corrosão, I_{corr} , os potenciais de corrosão, E_{corr} , e as resistências à polarização, R_p , obtidos para a liga de Fe-W, quando os parâmetros operacionais de eletrodeposição, concentração de sais fonte do ferro (C) e temperatura do banho (T), foram avaliados em dois níveis diferentes (-1 e +1). Observa-se que o menor valor de densidade de corrente de corrosão e o menor valor de resistência à polarização foram obtidos no experimento 3, conforme a Tabela 12.

Tabela 12. Planejamento experimental 2^3 fatorial da liga Fe-W.

Exp.	C_{Fe} (mol/L)	T (°C)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p ($ohm \cdot cm^2$)
1	0,01 (-1)	25 (-1)	-677,20	8,41	2,177,52
2	0,1 (+1)	25 (-1)	-749,04	34,392	1,211,72
3	0,01 (-1)	60 (+1)	-707,62	5,407	4,930,58
4	0,1 (+1)	60 (+1)	-512,63	38,803	890,15

Pelos dados da Tabela 12 estudados no software Statistica 8.0 verificou-se que as variáveis estudadas não apresentaram influência significativa sobre a densidade de corrente de corrosão, bem como sobre a resistência à polarização.

Todavia, as superfícies de resposta da Figura 32, mostram que com menor concentração de sulfato de ferro e a maior temperatura foram encontrados os melhores valores de resistência à polarização e os menores valores de densidade de corrente de corrosão. Assim, o processo de eletrodeposição na temperatura ambiente e com baixa quantidade de ferro no banho, pode formar ligas de Fe-W resistentes à corrosão.

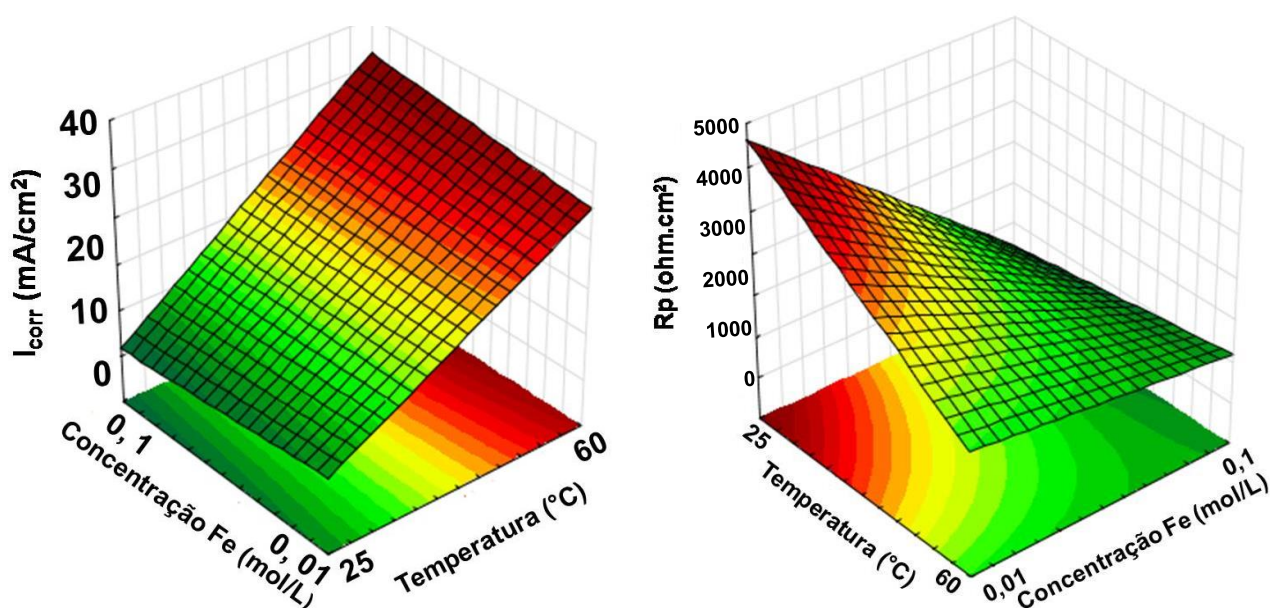


Figura 32. Superfícies de resposta para a densidade de corrente de corrosão e resistência à polarização da liga de Fe-W.

4.9. Densidades de Corrente de Corrosão e Resistência à Polarização da Liga de Ni-W.

Na Figura 33 encontram-se as curvas de polarização utilizadas para calcular a resistência à polarização das ligas de Ni-W.

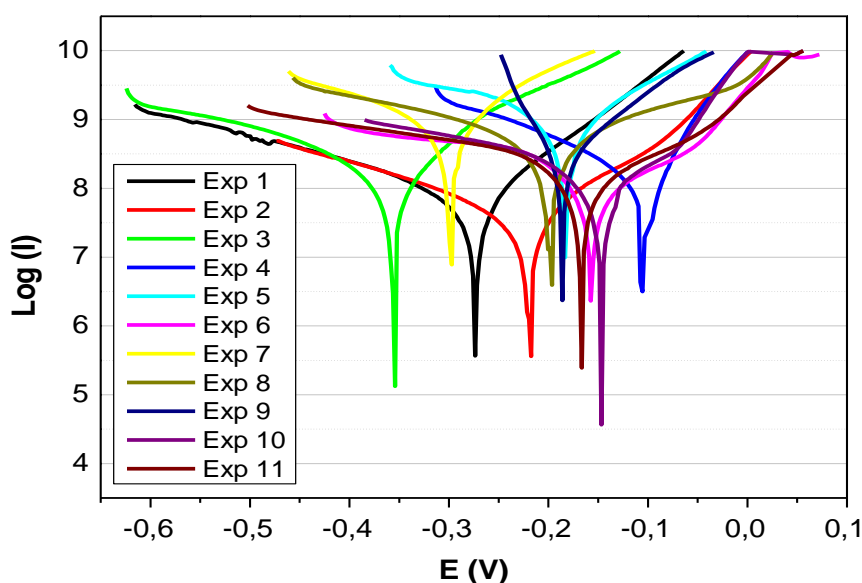


Figura 33. Curva de polarização para os revestimentos Ni-W.

Nas camadas obtidas nos experimentos 1, 2, 3 e 7, foram identificadas no MEV, microtrincas nos revestimentos, porém as densidades de corrente de corrosão são as mais baixas em três destes experimentos e as resistências à polarização apresentadas pelas camadas dos experimentos 1 e 2 são as mais elevadas, conforme a Tabela 13. Assim, fica evidente que as microtrincas observadas no MEV podem não ser fatores aceleradores do processo corrosivo em NaCl 0,1 mol/L.

Tabela 13. Matriz do planejamento experimental 2^3 fatorial da liga Ni-W.

Exp.	C _{Ni} (mol/L)	I (mA/cm ²)	T (°C)	E (mV)	I _{corr} (μA/cm ²)	R _p (ohm·cm ²)
1	0,1 (-1)	10 (-1)	25 (-1)	-273,42	0,6023	112.896,23
2	0,3 (+1)	10 (-1)	25 (-1)	-220,76	0,4907	78.660,64
3	0,1 (-1)	50 (+1)	25 (-1)	-356,85	1,566	19.270,43
4	0,3 (+1)	50 (+1)	25 (-1)	-100,3	1,293	13.478,75
5	0,1 (-1)	10 (-1)	60 (+1)	-183,03	7,897	3.439,73
6	0,3 (+1)	10 (-1)	60 (+1)	-156,87	1,547	26.572,54
7	0,1 (-1)	50 (+1)	60 (+1)	-299,84	8,497	3.451,38
8	0,3 (+1)	50 (+1)	60 (+1)	-199,39	12,537	7.592,04
9	0,2 (0)	30 (0)	42,5 (0)	-185,99	3,134	4.880,83
10	0,2 (0)	30 (0)	42,5 (0)	-146,82	3,5736	4.077,79
11	0,2 (0)	30 (0)	42,5 (0)	-167,23	3,552	4.226,31

Para avaliar o efeito das variáveis do processo de eletrodeposição em relação às densidades de corrente de corrosão e resistências à polarização, os resultados foram analisados pelo Statistica 8.0.

A Figura 34 mostra os gráficos de Pareto para as densidades de corrente de corrosão e resistência à polarização com nível de confiança de 95%.

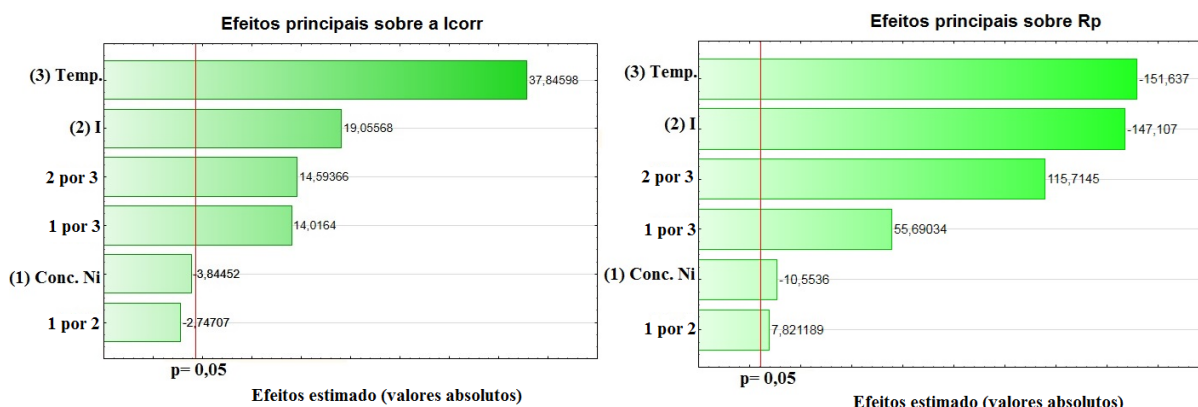


Figura 34. Efeitos principais sobre a densidade de corrente de corrosão e a resistência á polarização de Ni-W.

Observa-se para os efeitos principais sobre a densidade de corrente de corrosão que a variação da temperatura é a variável que mais influencia nos valores de Icorr. Os menores valores de densidade de corrente de corrosão são encontrados para os menores valores de temperatura e densidade de corrente. Ao analisar o gráfico de Pareto para a resistência à polarização observa-se que a temperatura é a variável que mais influencia negativamente a resposta, ou seja, quanto menor a temperatura maior os valores de resistência à polarização. Esses resultados evidenciam que não é necessário o uso de energia térmica durante o processo de eletrodeposição para formar ligas de Ni-W com baixa velocidade de corrosão. A influência negativa da variável temperatura sobre a resposta de resistência à polarização é confirmada pelo sinal negativo do efeito no gráfico de Pareto e na Equação 18. Considerando que um valor de probabilidade de 95% de confiança é satisfatório, foi possível estabelecer dois modelos lineares, em que Icorr é a densidade de corrente de corrosão e Rp é resistência à polarização conforme as Equações 18 e 19.

$$I_{corr} = 4,06269 - 0,336 \cdot T + 1,669 \cdot I + 3,315 \cdot T + 1,278 \cdot C_{Ni} \cdot I - 0,2406 \cdot C_{Ni} \cdot T + 1,228 \cdot I \cdot T \quad (18)$$

$$Rp = 25322,4 - 1594,2 \cdot C_{Ni} - 22222,1 \cdot I - 22906,3 \cdot T + 1181,5 \cdot C_{Ni} \cdot I + 8412,6 \cdot C_{Ni} \cdot T + 17479,9 \cdot I \cdot T \quad (19)$$

Os modelos lineares apresentaram variação de 89% e 85% para densidade de corrente de corrosão e para a resistência à polarização respectivamente.

A Figura 35 mostra a qualidade do ajuste através do gráfico de valores observados *versus* valores preditos (linha vermelha) pelos modelos das Equações 18 e 19.

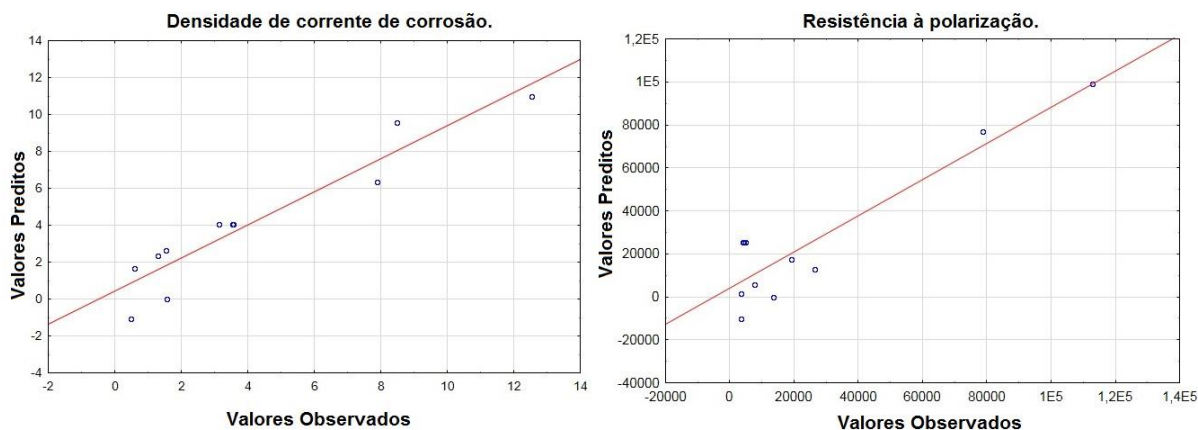


Figura 35. Gráficos das relações entre os valores obtidos e os preditos para a liga Ni-W pelos modelos lineares.

As superfícies de respostas da Figura 36 comprovam que os menores valores de I_{corr} são obtidos com temperatura a 25 °C e 10 mA/cm². Observa-se também que nessas condições são obtidos os maiores valores de R_p e consequentemente as ligas com menores velocidades de corrosão.

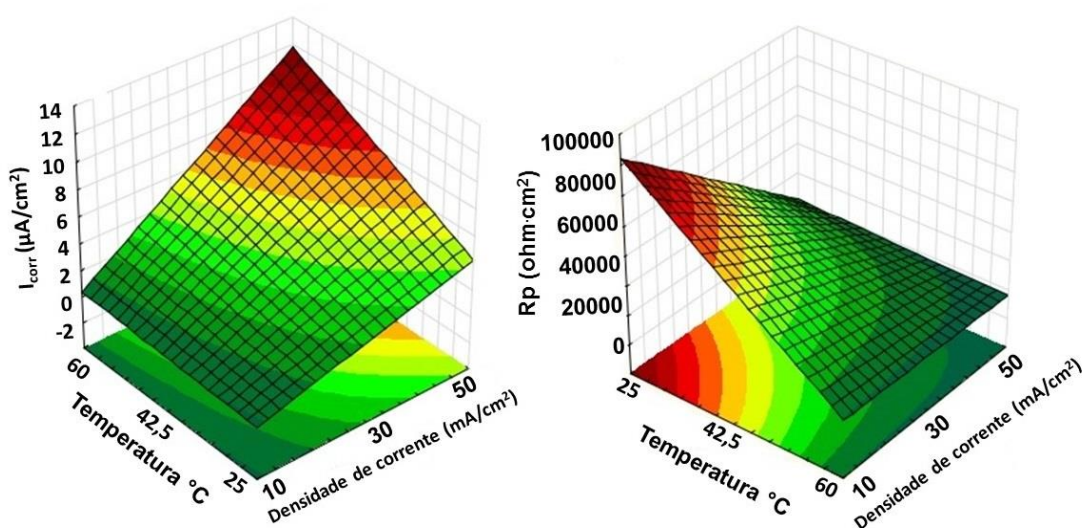


Figura 37. Superfícies de respostas para I_{corr} e R_p da liga de Ni-W em função da temperatura e da densidade de corrente elétrica de deposição.

4.10. Densidades de Corrente de Corrosão e Resistência à Polarização da Liga de Co-W

A Figura 37 mostra as curvas de polarização obtidas em NaCl 0,1 mol/L e em temperatura ambiente para as ligas de Co-W. Verifica-se em princípio, que não ocorreram diferenças significativas nas curvas de polarização. Contudo, foram obtidas várias influências estatisticamente significativas sobre os dados listados na Tabela 14.

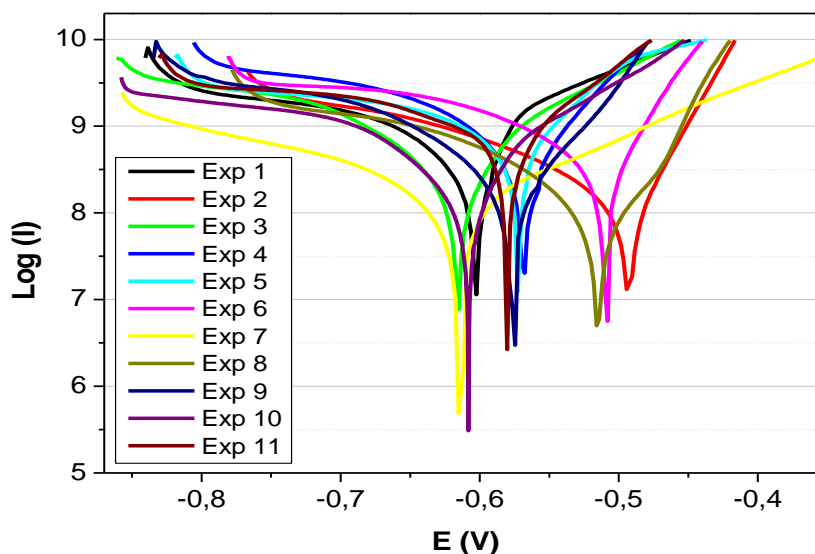


Figura 38. Curvas de polarização para os revestimentos Co-W.

A liga do Exp. 8 apresentou a menor densidade de corrente de corrosão, seguida pelas ligas dos experimentos 2 e 7. No entanto foram os experimentos 2 e 8 que apresentaram eficiência de deposição maior que 80%. Nesses dois experimentos a concentração de cobalto do banho foi de 0,3 mol/L, sendo que no experimento 2 que foi utilizado a temperatura ambiente e densidade de corrente de deposição de 10 mA/cm², evidenciando que não são necessárias grandes de energia térmica e elétrica, para produção de uma liga resistente a corrosão, conforme os dados da Tabela 14.

Tabela 14. Planejamento experimental 2³ fatorial da liga Co-W.

Exp.	C _{Co} (mol/L)	I (mA/cm ²)	T (°C)	E (mV)	I _{corr} (μA/cm ²)	R _p (ohm·cm ²)
1	0,1 (-1)	10 (-1)	25 (-1)	-603,071	16,811	4.320,72
2	0,3 (+1)	10 (-1)	25 (-1)	-492,74	1,811	10.039,42
3	0,1 (-1)	50 (+1)	25 (-1)	-615,736	6,011	6.394,65
4	0,3 (+1)	50 (+1)	25 (-1)	-588,311	7,489	3.645,89
5	0,1 (-1)	10 (-1)	60 (+1)	-572,302	25,377	3.323,06
6	0,3 (+1)	10 (-1)	60 (+1)	-510,137	5,949	3.711,30
7	0,1 (-1)	50 (+1)	60 (+1)	-615,114	1,959	23.119,80
8	0,3 (+1)	50 (+1)	60 (+1)	-514,905	1,256	18.691,90
9	0,2 (0)	30 (0)	42,5 (0)	-576,919	4,421	6.822,97
10	0,2 (0)	30 (0)	42,5 (0)	-608,121	4,81	6.828,00
11	0,2 (0)	30 (0)	42,5 (0)	-685,835	5,677	6.126,22

De acordo com o gráfico de Pareto da Figura 38, com o nível de confiança de 95%, para o cálculo de efeitos lineares e os efeitos de primeira ordem para valores absolutos, foram obtidos efeitos estatisticamente significativos da concentração de cobalto, densidade de corrente de deposição e das interações entre a densidade de corrente de corrosão com a concentração de cobalto e com a temperatura do banho.

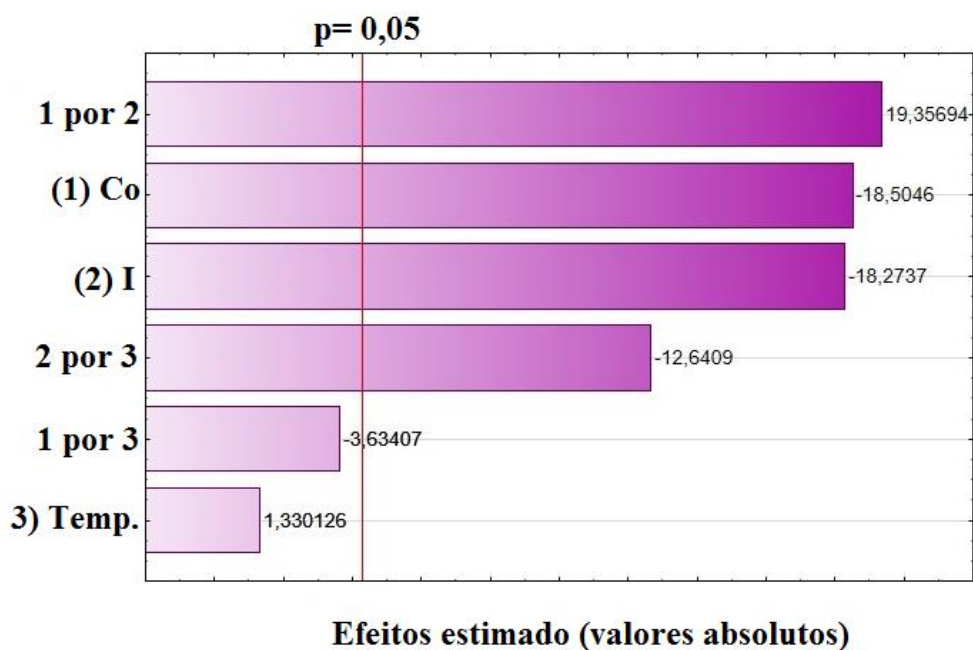


Figura 39. Efeitos principais sobre a densidade de corrente de corrosão para a liga de Co-W.

A variação da densidade de corrente de corrosão, I_{corr} , pode ser descrita pela Equação 20, em que estão presentes as variáveis que mais influenciaram, bem como as interações entre essas variáveis que também influenciaram na velocidade de corrosão, cujos valores dos coeficientes foram obtidos pelo Statistica 8.0.

$$I_{\text{corr}} = 7,41 - 4,20 \cdot C_{\text{Co}} - 4,154 \cdot I + 0,302 \cdot T + 4,40 \cdot C_{\text{Co}} \cdot I - 0,826 \cdot I \cdot T - 2,873 \cdot I \cdot T \quad (20)$$

O gráfico de valores observados experimentalmente (pontos vazados) *versus* os valores preditos pela Equação 20 (linha vermelha) está apresentado na Figura 39, demonstrando a proximidade entre os dados obtidos e o previsto pelo modelo.

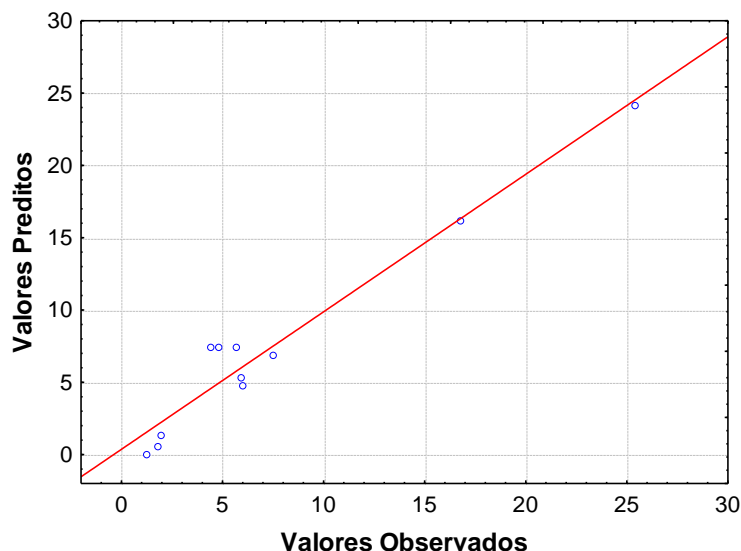


Figura 40. Relação entre os valores de I_{corr} experimentais e os previstos para a liga Co-W.

As superfícies de resposta da Figura 40, com as interações entre as variáveis estudadas, mostram que as menores densidades de corrente de corrosão são obtidas quando o processo de eletrodeposição foi realizado com concentração de sulfato de cobalto 0,3 mol/L, densidade de corrente de deposição 50 mA/cm² e temperatura de 60 °C, sendo possível obter também uma pequena densidade de corrente de corrosão quando a densidade de corrente de deposição e a temperatura são 10 mA/cm² e 25 °C, respectivamente, como o experimento 2 que nessas condições obteve I_{corr} igual a 1,811 µA/cm².

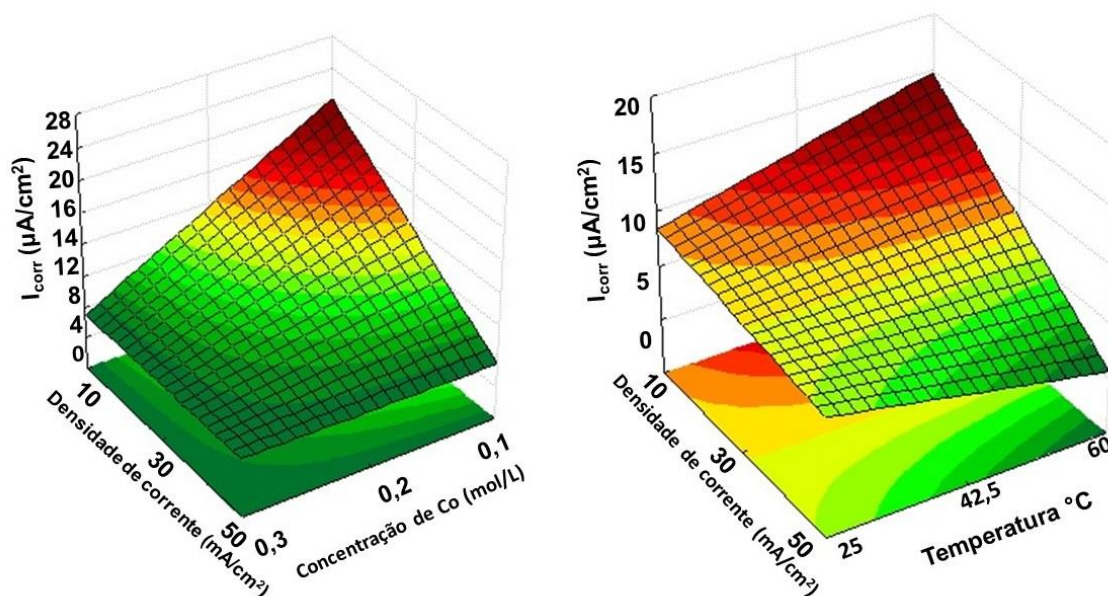


Figura 41. Superfícies de resposta para I_{corr} da liga de Co-W.

A Tabela 14 mostrou que a liga do experimento 7, obtida com densidade de corrente de 50 mA/cm², temperatura 60°C e concentração de sulfato de cobalto 0,1 mol/L, tem maior

resistência à polarização o que indica um aumento na estabilidade termodinâmica do metal e uma diminuição na cinética da reação de corrosão. A resistência à corrosão é afetada pela morfologia, estrutura e composição do revestimento. Esse depósito apresentou mínimas microfissuras em comparação com os outros, reduzindo o risco de contato substrato-meio corrosivo. Além disso, ele apresentou uma boa aderência ao substrato.

Os dados de R_p foram avaliados no Statistica 8.0 para classificar as variáveis mais significativas capazes de influenciar a resistência à polarização. A Figura 41 apresenta o gráfico de Pareto com o nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares principais e os efeitos de primeira ordem para valores absolutos.

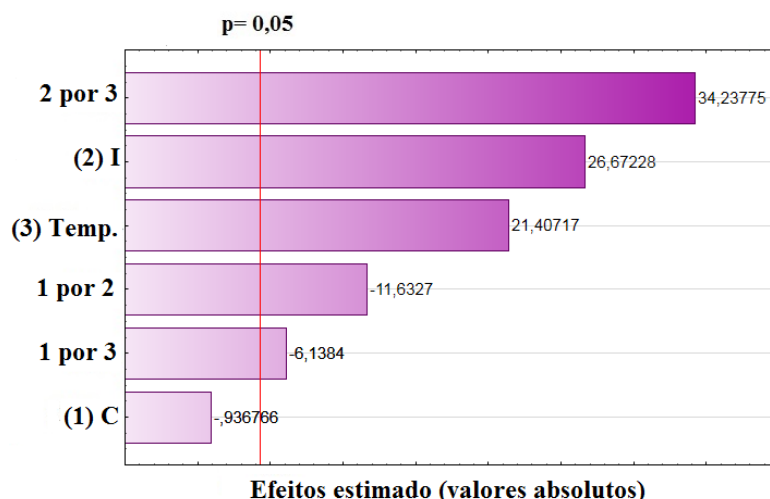


Figura 42. Principais influências sobre a resistência à polarização da liga de Co-W.

No modelo da Equação 21, a resistência à polarização (R_p), cujos valores dos coeficientes também foram obtidos pelo Statistica, se apresenta como uma função da temperatura e da densidade de corrente de deposição.

$$R_p = 3807,22 \cdot I + 3055,67 \cdot T - 1660,45 \cdot C_{Co} \cdot I - 876,20 \cdot C_{Co} \cdot T + 4887,12 \cdot I \cdot T \quad (21)$$

A Figura 42 apresenta a superfície de resposta para resistência à polarização da liga de Co-W em função da temperatura e da densidade de corrente. É possível confirmar que os maiores valores de resistência à polarização são encontrados com o aumento da temperatura e da densidade de corrente de deposição, indicando que a liga de Co-W pode ser obtida com elevada resistência à corrosão, desde que seja utilizada a energia térmica e elétrica suficientes durante os ensaios de eletrodeposição.

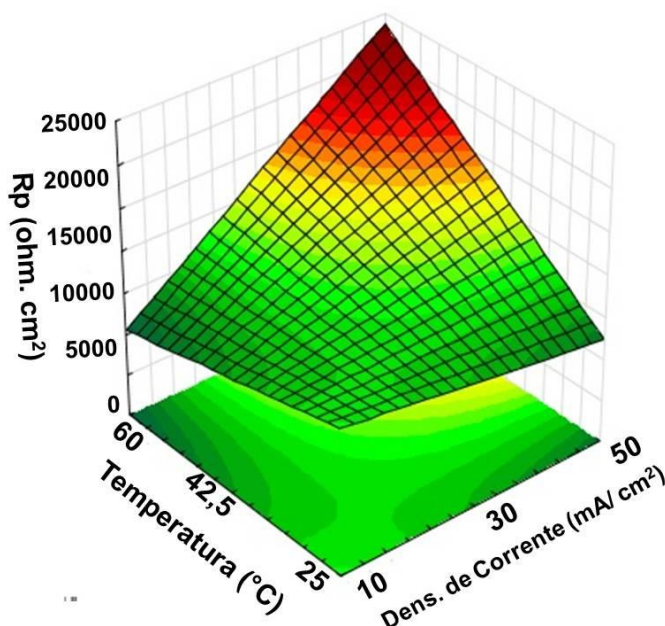


Figura 43. Superfície de resposta para resistência à polarização da liga de Co-W em função da temperatura e da densidade de corrente.

4.11. Análise da resistência a corrosão da liga Ni-W obtida de um efluente real.

A Figura 43, apresenta a curva de polarização da liga metálica Ni-W obtida através de um efluente real em NaCl 0,1 mol/L e em temperatura ambiente. Observa-se que o esse resultado apresentou um potencial de corrosão na ordem de até 10 vezes maior do que as ligas metálicas obtidas por meio dos banhos preparados em laboratório.

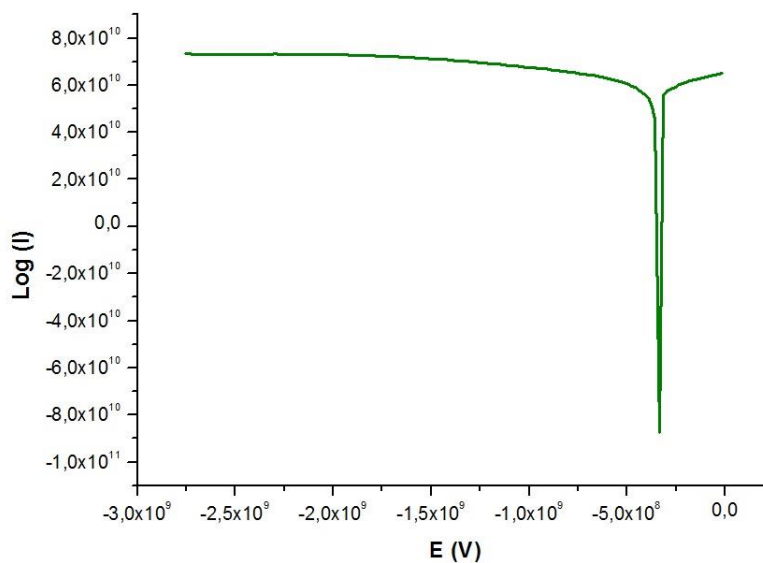


Figura 44. Curva de polarização para o revestimento Ni-W obtido de um efluente real.

A liga nomeada de Exp. Industrial apresenta corrente de corrosão $0,0199 \text{ } (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ e resistência à polarização de $1,2425 \times 10^6 \text{ } (\text{ohm}.\text{cm}^2)$. Esse revestimento apresentou menor

velocidade de dissolução de camada do que os demais experimentos e a justificativa para esse acontecimento pode estar relacionada ao fato de o efluente real possuir na sua composição, além dos metais, componentes dos banhos industriais como os aditivos. Em geral, aditivos orgânicos que modificam profundamente as características dos depósitos. Alguns responsáveis por aumentar a resistência à polarização como:

- Niveladores: função de atenuar as microirregularidades (rugosidade) presentes no substrato;
- Agentes tensoativos: função de diminuir a tensão superficial na interface cátodo/banho (tensão interfacial) de modo a evitar a formação de poros devido ao gás hidrogênio;
- Refinadores de grão: são aqueles que têm a função de diminuir o tamanho de grão do revestimento;
- Aliviadores de tensão: as camadas eletrodepositadas a partir de banhos não aditivados apresentam tensões de tração residuais. Os aliviadores são aqueles que introduzem tensões de compressão neutralizando as de tração. Dependendo da intensidade, a camada pode até apresentar tensões de compressão;
- Endurecedores: possui a propriedade de aumentar a dureza dos depósitos.

Aos banhos sintéticos produzidos no laboratório, não foi adicionado nenhum tipo de aditivo justificando a grande diferença de potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e resistência à polarização.

Assim, ressaltando que, do ponto de vista ambiental, empregar-se-ão efluentes provenientes dos banhos do processo de galvanoplastia de bijuterias, como base para eletrodeposição de ligas de tungstênio, esta pesquisa visou à reciclagem e redução das substâncias tóxicas e a eliminação de rejeitos. O processo ainda apresentou a vantagem da obtenção de uma liga eletrodepositada com boa aparência, qualidade e resistência à corrosão, removendo da água metais que quando liberados no meio constituem um sério problema devido à toxicidade e não degradabilidade.

4.12. Análises de impedância

Visando investigar a resistência à corrosão por meio de ensaio de imersão em NaCl 0,1 mol/L, os revestimentos de Fe-W, Ni-W e Co-W foram submetidos aos ensaios de impedância eletroquímica a partir das menores densidades de corrente de corrosão de cada liga metálica, obtidas pelas curvas de polarização. As Figuras 44, 45 e 46 apresentam os diagramas de

Nyquist para os revestimentos Fe-W, Ni-W e Co-W que apresentaram também as maiores resistências à polarização respectivamente.

Inicialmente observou-se que para os três diagramas de impedância a formação de um único processo representado por um arco capacitivo, referente ao processo de transferência de carga na dupla camada elétrica. Após alcançar o potencial de corrosão, cada liga metálica apresentou uma diminuição no arco capacitivo que provavelmente corresponde a formação do filme protetor resistente a corrosão e esse arco não se completou na região de frequência estudada. Por fim, a maior impedância foi obtida para a liga de Ni-W, comprovando os resultados dos testes de polarização potenciodinâmica que também resultou a liga de Ni-W como a liga com maior resistência à polarização.

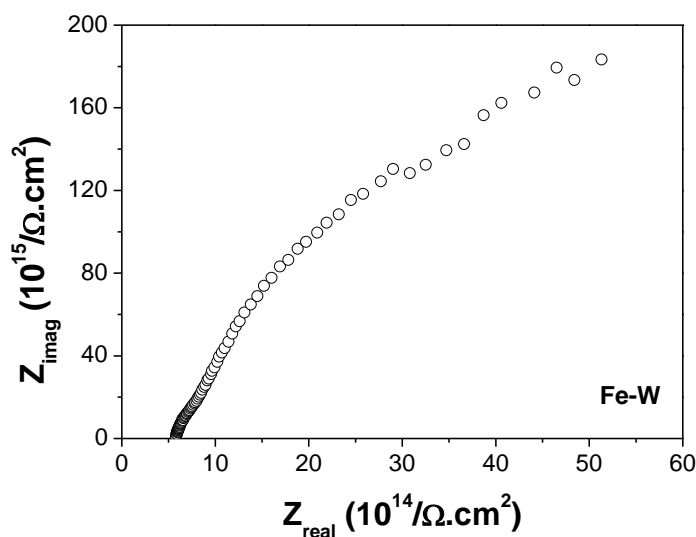


Figura 45. Diagrama de Nyquist, obtido em NaCl 0,1 (mol/L) para a liga Fe-W, correspondente ao experimento 3.

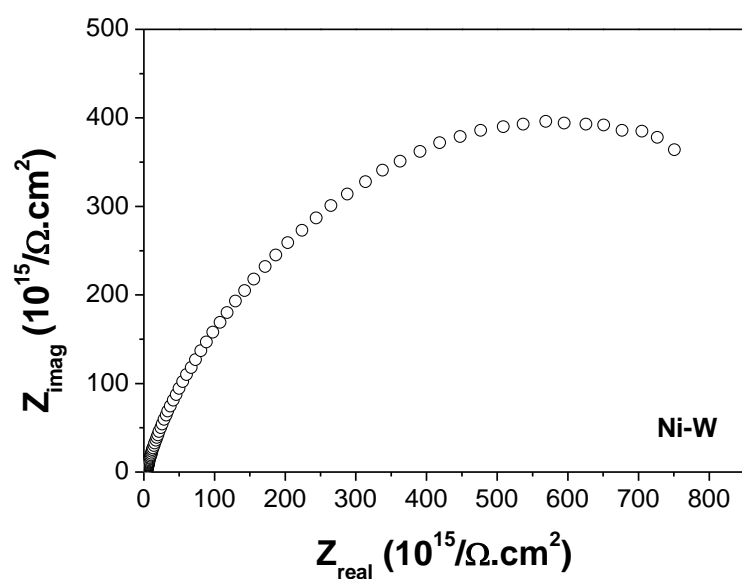


Figura 46. Diagrama de Nyquist, obtido em NaCl 0,1 (mol/L) para a liga Ni-W, correspondente ao experimento 2.

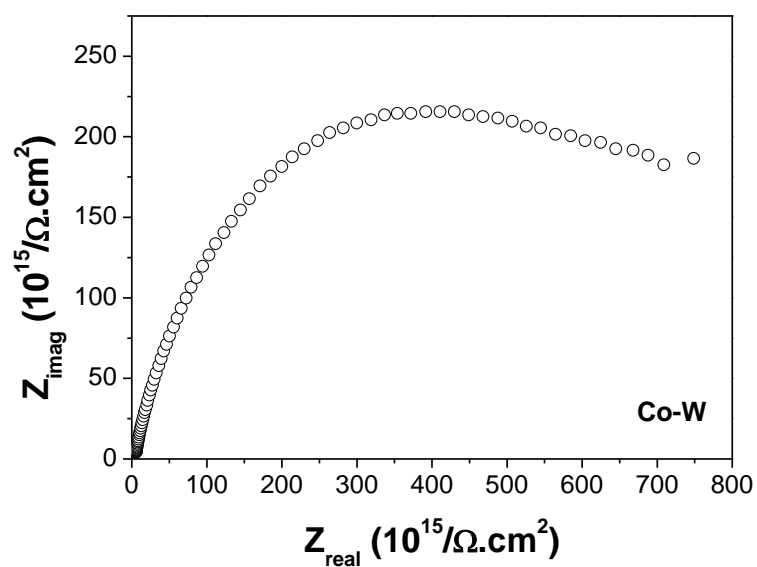


Figura 47. Diagrama de Nyquist, obtido em NaCl 0,1 (mol/L) para a liga Co-W, correspondente ao experimento 8.

5. CONCLUSÃO

As ligas de Fe-W e Co-W tiveram maiores eficiência de deposição nas condições de densidade de corrente de 10 mA/cm^2 e temperatura de 25°C . Para a liga de Fe, foi otimizada a concentração de sulfato de ferro $0,1 \text{ mol/L}$ e para a liga de cobalto $0,3 \text{ mol/L}$ de sulfato de cobalto, sendo esses os maiores valores de concentração usados para ambos os metais em seus respectivos banhos eletrolíticos. A liga de Ni-W foi melhor depositada nas condições de densidade de corrente elétrica 50 mA/cm^2 , temperatura de 60°C e concentração de sulfato de níquel de $0,3 \text{ mol/L}$. A partir dos difratogramas de raios X observou-se que as ligas de Ni-W e de Co-W são cristalinas. Já os revestimentos de Fe-W apresentaram características amorfas com microtrincas e falta de aderência. Por FTIR foi comprovada a pureza das ligas. A liga de Fe-W obteve maior resultado de resistência à polarização nas condições de concentração de sulfato de ferro $0,1 \text{ mol/L}$, densidade de corrente de 50 mA/cm^2 e temperatura de 25°C . Para a liga de Ni-W o melhor resultado de resistência à polarização nas condições de concentração de sulfato de níquel $0,3 \text{ mol/L}$, densidade de corrente de 10 mA/cm^2 e temperatura de 60°C . A liga de Co-W teve melhor desempenho de resistência à polarização nas condições de densidade de corrente elétrica 50 mA/cm^2 , temperatura de 60°C e concentração de sulfato de cobalto de $0,1 \text{ mol/L}$. Foi possível concluir que o estado morfológico da liga metálica pode ser uma característica determinante para resistência à polarização. E que também é possível obter ligas resistentes à corrosão com baixos valores de temperatura e densidade de corrente.

Ao realizar uma comparação entre as ligas é possível concluir que a liga que obteve melhor resultado de eficiência de deposição foi Co-W com 86,61% e a liga de Ni-W obteve melhor resistência à polarização $112.896,23 \text{ (ohm}\cdot\text{cm}^2)$. Levando em consideração que a liga de Ni-W também tem bons valores de eficiência de deposição em torno de 50% pode classificá-la como a melhor liga entre as três, seguida das ligas de Co-W e Fe-W.

Em um ensaio com efluente real foi observada a remoção do níquel de águas residuais produzidas por uma indústria de galvanoplastia. Assim, a remoção de metais por codeposição com o tungstênio se apresentou como uma alternativa aos métodos e de reutilização das águas residuais, sendo benéfico para o ambiente. A liga proveniente de um efluente real apresentou ótimos valores de resistência à corrosão, baixa velocidade de corrosão, brilho e aderência.

6. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

6.1 Artigo submetido em periódico internacional

1. M. B. Porto, M. G. A. Vieira, M. G. C. da Silva, A. F. de Almeida Neto; Nickel Removal from Wastewater by Induced Co-deposition Using Tungsten to Formation Metallic Alloys; Journal of Environment and Biotechnology Research.

6.2 Trabalhos apresentados e publicados em congresso nacional

1. M. B. Porto, M. G. A. Vieira, M. G. C. da Silva e A. F. de Almeida Neto; Determinação do pH de banhos eletrolíticos por meio de especiação química para a eletrodeposição de ligas metálicas de Ni-W, Em: XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Uberlândia-MG, 2015.

2. M. B. Porto, M. G. A. Vieira, M. G. C. da Silva e A. F. de Almeida Neto; Estudo do comportamento da eficiência de deposição da Liga Co-W utilizando planejamento experimental. Em: XXXVII ENEMP Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, São Carlos-SP, 2015.

3. F. L. Moreira, M. B. Porto, M. G. A. Vieira, M. G. C. Silva, A. F. de Almeida Neto. Obtenção e caracterização de ligas de Fe-W destinadas à proteção anticorrosiva. Em: XXXVII ENEMP Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, São Carlos-SP, 2015.

4. F. L. Moreira, M. B. Porto, M. G. A. Vieira, M. G. C. da Silva, A. F. de Almeida Neto; Avaliação da temperatura, corrente elétrica e concentração de FeSO_4 em banho eletrolítico para formação de ligas de tungstênio, Em: XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Campinas-SP, 2015.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

1. Estudar e otimizar as condições operacionais para eletrodeposição da liga Cu-W.
2. Analisar a morfologia e a microestrutura dos filmes obtidos utilizando as técnicas de: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).
3. Verificar a influência do pH no meio, estudando sua influência quanto a corrosão e formação do filme protetor
4. Analisar a resistência à corrosão da liga obtida.
5. Fazer um estudo da capacidade de remoção do metal Cu através da eletrodeposição utilizando um efluente real fornecido pela indústria.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL HAMID, Z. Electrodeposition of cobalt-tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants. **Materials Letters**, v. 57, n. 16-17, p. 2558–2564, 2003.
- ALTUBE, A.; TAKENOUTI, H.; BEAUNIER, L.; KEDDAM, M.; JOIRET, S.; BORENSZTAJN, S.; PILLER, F.; PIERNA, A.R. A microscopic and impedance spectroscopy study of Finemet-Co amorphous alloys. **Corrosion Science**, v. 45, n. 4, p. 685–692, 2003.
- ARAVINDA, C.L.; MURALIDHARAN, V.S.; MAYANNA, S.M. Electrodeposition and dissolution of Co-W alloy films. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.30, n.1, p.601-606, 2000.
- ARGANARAZ, Q M. P.; RIBOTTAA S, B.; FOLQUERA M. E.; ZELAYAB, E.; LLORENTEC, C.; RAMALLO-LOPEZD, J.M. The chemistry and structure of nickel–tungsten coatings obtained by pulse galvanostatic electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 72, p. 87– 93, 2012.
- ASKELAND, Donald R.; PHULÉ, Pradeep P. **The science and engineering of materials**. 4. ed. California: Brooks/Cole-Thomson Learning, 2003.
- ATKINS, P; JONES, L.; **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- AZEVEDO, C. A. C; WORMSBECKER, L. E.; ADAIME, L. M.; MILEK, J. L. Corrosão em estruturas metálicas., disponível em: <http://www.cesec.ufpr.br/metallica/patologias/corrosao.htm>>, acesso em: 29 maio 2015.
- BACAL, P.; INDYKA, P.; STOJEK, Z.; DONTEN, M. Unusual example of induced codeposition of tungsten. Galvanic formation of Cu–W alloy. **Electrochemistry Communications**, v. 54, p. 28–31, 2015.
- BAREAU, J. Y.; COEURET, F. The anodic dissolution of copper in a fluidized bed electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.9, n.6, p.737-743, 1979.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: Fundamentals and applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- BELTOWSKA-LEHMAN. Electrodeposition of protective Ni-Cu-Mo coatings from complex citrate solutions. **Surface and Coatings Technology**, v. 151-152, p. 440–443, 2002.
- BERNARDES, A. M.; NÍQUEL C. L. V.; SCHIANETZ, K. **Manual de Orientações Básicas para Minimização de Efluentes e resíduos na Indústria Galvânica**, SENAI, Porto Alegre-RS, Brasil, 2000.
- BRENNER, A. **Electroposition of Alloys**. New York: Ed. Academic Press, 1963.

BRENNER, A.; COUCH, D. E.; WILLIAMS, E. K. Electrodeposition of alloys of phosphorus with nickel or cobalt. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 44, n. 1, p. 109, 1950.

BROOMAN, E. W. Wear behavior of environmentally acceptable alternatives to chromium coatings: cobalt-based and other coatings. **Metal Finishing**, v. 102, n.10, p. 42-54, 2004

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando estatística**. Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2003.

CALDERÓN, J. A.; BARCIA, O. E.; MATTOS, O. R. Reaction model for kinetic of cobalt dissolution in carbonate/bicarbonate media. **Corrosion Science**, v. 50, n. 7, p. 2101–2109, 2008.

CANO, T. M; COSTA, J. L; NESI, J. R. **Tungstênio**, disponível em: <http://www.dnrm.gov.br/>, acesso em: 01 agost. 2016.

CESTESB. **Qualidade das águas no interior do estado de São Paulo. Séries de Relatórios**, Apêndice A. São Paulo. p.09, 2009.

CHIANG, K. T.; CHANG, F. P.; TSAI, D. C. Modeling and analysis of the rapidly resolidified layer of SG cast iron in the EDM process through the response surface methodology. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 182, n. 1-3, p. 525–533, 2007.

COEURET, F.; HUTIN, D.; GAUNAND, A. Study of the effectiveness of fixed flow-through electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 6, n. 5, p. 417-423, 1976.

DANNA, Z. Applications of Chemical Equilibrium Diagram Software HYDRA/MEDUSA in Teaching College Chemistry. Faculty of Materials and Chemistry. v.30, p.21-25, 2015.

DEAN, S.W. Development of Electrochemical Standards for Corrosion Testing. **Journal of ASTM International**, v.4, n.1, p.41-65, 2008.

DOMINGUES, H. C. N. **Estudo do comportamento eletroquímico do aço-carbono, em meio de bicarbonato de sódio e gás carbônico, utilizando a técnica do ruído eletroquímico**. 2010. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2010.

DEHALAY, P. **Double layer and electrode kinetics**. New York: Wiley Interscience, 1965.

DONTEN, M. X.; CESIULIS, H.; STOJEK, Z. Electrodeposition and properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W amorphous alloys. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 20, p. 3389–3396, 2000.

FERREIRA, A. D. Q.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; ALVES, M. C. M. XI Reunião Anual de Usuários do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. **Química Nova**, v. 147, n.1, p. 572-578, 2002.

GAUNAND, A.; COEURET, F. Influence of the relative electric conductivity of the relative electric conductivity of two phase on the potential distribution in flow-through porous electrodes under limiting current conditions. **Electrochimica Acta**, v. 23, n.11, p. 1197-1203, 1978.

GENTIL, V. **Corrosão**, 5.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2007.

GHAFFERI, Z.; SHARAFI, S.; BAHROLOLOOM, M. E. Effect of current density and bath composition on crystalline structure and magnetic properties of electrodeposited FeCoW alloy. **Applied Surface Science**, v. 355, p. 766–773, 2015.

GONZÁLES, E. R.; AVACA, L. A.; TREMILIOSI-FILHO, G.; MACHADO, S. A. S.; FERREIRA, M. Hydrogen evolution reaction on Ni-S electrodes in alkaline solutions. **Journal of Hydrogen Energy**, v. 19, n. 1, p. 17-21, 1994.

HEGDE, C. A.; VENKATAKRISHNA, K.; ELIAZ, N. Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys. **Surface and Coatings Technology**, v.209, n.7, p. 2031–2041, 2010.

HUMAN, A. M. e EXNER, H. E. Electrochemical behaviour of tungsten-carbide hardmetals. **Materials Science and Engineering A**, v. A209, n.1, p. 180-191. 1996.

INDYKA, P.; BELTOWSKA-LEHMAN, E.; TARKOWSKI, L.; BIGOS, A.; GARCIA-LECINA, E. Structure characterization of nanocrystalline Ni–W alloys obtained by electrodeposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 590, p.75–79, 2014.

JONES, D. A.; GREENE, N. D. Electrochemical detection of localized corrosion. **Journal Corrosion**, v.1, n. 25, p. 367, 1967.

KESTENBAC, H.J.; BOTA FILHO W.J. **Microscopia eletrônica transmissão e varredura**. São Paulo: ABM, 1994.

KORTZ, J. C.; TREICHEL, P. M., **Química Geral 2 e reações Químicas**. 1. ed. São Paulo: Thomson Learning Edições, 2005.

LAMMEL, P.; LIDIJA, D.; KOLB, M.; POHL, K.; WHITEHEAD, A. H.; GRUNDMEIER, G.; GOLLAS, B. Analysis of rain erosion resistance of electroplated nickel–tungsten alloy coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 8-9, p. 2545–255, 2012.

LANDOLT, D. Electrodeposition and materials science aspects of alloy deposition. **Electrochimica Acta**, v.39, n.8-9, p.1075-1090, 1994.

LIETZYKE, M. H.; HOLT, M. L. Codeposition of tungsten and iron from an aqueous ammonical citrate bath. **Trans Eletrochemical Society**, v.94, n. 5, p. 252-261, 1948.

MARINHO, F. A.; SANTANA, F. S. M.; VASCONCELOS, A. L. S.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. Optimization of operational parameters and bath control for eletrodeposition of Ni-Mo-B amorphous alloys. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 4, p.522-528, 2002.

NEFEDOV, V.I.; POZDEEVESCA, P.P.; TEREKHOV, V. A.; SOTNIKOVA, E. V. ESCA and X-RAY Spectroscopy study of Ni-Mo-B and Ni-Mo-P metallic glasses. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 40, n.1, p.11-25, 1986.

OLIVEIRA, A. L. M.; COSTA, J. D.; SOUSA, M. B.; ALVES, J. J. N.; CAMPOS, A. R. N.; SANTANA, A. C.; PRASAD, S. Studies on electrodeposition and characterization of the Ni-W-Fe alloys coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 619, n. 1, p. 697–703, 2015.

PANOSSIAN, Z.; SANTOS, C. A. L. Fosfatização de metais ferrosos parte 4 – a formação dos fosfatos. **Corrosão e Proteção – Ciência e Tecnologia em Corrosão**, v. 3, n. 12, p. 32-33, 2006.

PARDO, Q.; MERINO, M.C.; OTERO, E. LÓPEZ, M.D.; M'HICH A. Influence of Cr additions on corrosion resistance of Fe- and Co-based metallic glasses and nanocrystals in H₂SO₄, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 30-31, p. 3179–3190, 2006.

POUBAIX, M. **Atlas D' Equilibres Electrochimiques**. 1. ed. Paris: Gauthier-Villars, 1963, p. 110-140.

POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. 2. ed. Houston: NACE, 1974.

PUIGDOMENECH, I., **Chemical Equilibrium Database and Plotting Software**, KTH Royal Institute of Technology, freely downloadable software, disponível em: <<http://www.kemi.kth.se/medusa>>, acesso em: 16 abr. 2016.

PLECTHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial Electrochemistry**, 2. ed. Londres: Chapman & Hall, 1990.

PRASAD, S. **Otimização e controle de banhos para eletrodeposição de ligas**. Tese do concurso para professor titular. Universidade Federal de Campina Grande, 1996.

RUDZKI, G. L. **Surface finishing technologies in the 90's- Challenges, role of management and strategies for success**. São Paulo: Interfinish'92, 1992, p. 1339-1287.

SABACKY, B. J.; EVANS, J. W. Electrodeposition of metals in fluidized bed electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v.126, n.7, p.1176-1187, 1979.

SANTANA, R. A. C.; OLIVEIRA, A. L. M.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD S. Otimização das condições operacionais para eletrodeposição da liga Co-Mo, utilizando planejamento experimental. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 01-09, 2007.

SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S.; CAMPOS, A. R. N.; ARAÚJO, F. O.; SILVA, G. P.; LIMA-NETO, P. Electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-B amorphous alloy. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n.1, p. 105-113, 2006.

SANTOS, M. S; YAMANAKA, H. T;PACHECO, C. E. M. **CETESB**, Bijuterias, disponível em: <<http://www.cetesb.br>>, acesso em: 3 set. 2015.

SIBILIA, J. P. A. **A guide to materials characterization and chemical analysis**. New York :VCH publishers, 1998.

SMITH, W. F. **Principles of Materials Science and Engineering**. 2. ed, New York: McGraw-Hill, 1990.

STERN, M.; GEARY, A. L. Electrochemical polarization. **Journal of the electrochemical society**, v. 104, n.9, p. 559, 1957.

SU, F. H.; LIU, C. SEN; HUANG, P. Effect of complexing agents and pH on microstructure and tribological properties of Co-W coatings produced by double pulse electrodeposition. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 17, p. 6550–6557, 2012.

SU, F.; LIU, C.; HUANG, P. Establishing relationships between electrodeposition techniques, microstructure and properties of nanocrystalline Co-W alloy coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 557, p. 228–238, 2013.

SU, H. B.; CERNE, J. L.; CRNKOVIC, F.C.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L.A. Recent developments in electrode materials for water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, p. 415-423, 2000.

TAVARES, M. C.; MACHADO, S. A. S.; MAZO, L. H. Study of hydrogen evolution reaction in acid medium on Pt microelectrodes. **Electrochimica Acta**, v. 46, n.28, p. 4359-4369, 2001.

THARAMANI C. N.; BEERA, P.; JAYARAM, V. Studies on electrodeposition of Fe–W alloys for fuel cell applications. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 4, p. 2031–2037, 2006.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica Princípios e Aplicações**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1998, p.190-192.

TSYNTSARU, N.; CESIULIS, H.; BUDREIKA, A.; YE, X.; JUSKENAS, R.; CELIS, J. P. The effect of electrodeposition conditions and post-annealing on nanostructure of Co–W coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 19-20, p. 4262–4269, 2012.

TSYNTSARU, N.; CESIULIS, H.; PELLICER, E.; CELIS, J. P.; SORT, J. Structural, magnetic, and mechanical properties of electrodeposited cobalt–tungsten alloys: Intrinsic and extrinsic interdependencies. **Electrochimica Acta**, v. 104, p. 94– 103, 2013.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

WAGNER, C.; TRAUD, W. The interpretation of corrosion phenomena by superimposition of electrochemical partial reactions and the formation of potentials of mixed electrodes. **Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie**, v. 44, n. 7, p. 391-402, 1938.

WEST, J. M. **Electrodeposition and corrosion processes**. 2.ed. New York, 1970, p. 206.

YOUNES-METZLER, O.; ZHU, L.; GILEADI, E. The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 18, p. 2551-2562, 2003.

ZIELINSKI, M. Effects of constant magnetic field on the electrodeposition reactions and cobalt-tungsten alloy structure. **Materials Chemistry and Physics**, v. 141, n. 1, p. 370-377, 2013.